

N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.  
AO 2509

# THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES  
DE PARIS

par

ESTRADE Henriette née SZWARCKOPF

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES

*Sujet de la thèse :* Étude des surfaces de carbones par résonance  
magnétique. Relaxation magnétique et polarisation  
dynamique des noyaux de molécules adsorbées.

Soutenue le 17 Juillet 1968 devant la Commission d'examen :

MM. R. LUCAS  
M. LETORT  
P. GRIVET  
J. UEBERSFELD

*Président*

} *Examineurs*



N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.  
AO 2509

# THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES  
DE PARIS

par

ESTRADE Henriette née SZWARCKOPF

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES

*Sujet de la thèse :* Étude des surfaces de carbones par résonance  
magnétique. Relaxation magnétique et polarisation  
dynamique des noyaux de molécules adsorbées.

*Sujet de la 2ème thèse :* Propositions données par la Faculté

AUTO-FOCALISATION EN OPTIQUE NON LINEAIRE

Soutenue le 17 Juillet 1968 devant la Commission d'examen :

MM. R. LUCAS

M. LETORT

P. GRIVET

J. UEBERSFELD

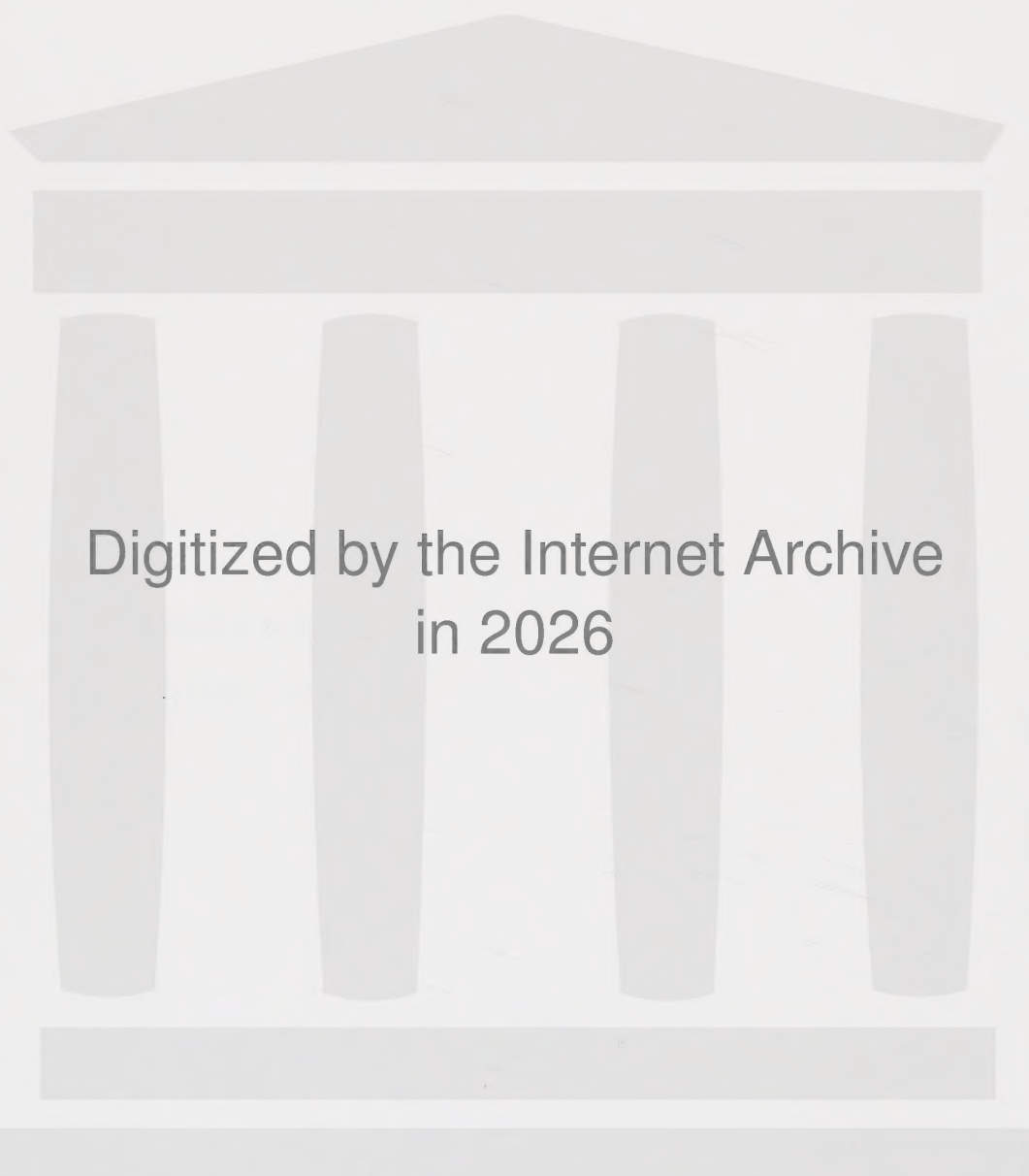
*Président*

*Examineurs*



A mes parents,

A mon mari.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554022\\_0025](https://archive.org/details/IA41554022_0025)

Cette thèse a été préparée dans le laboratoire de Monsieur le Professeur R. Lucas, Directeur de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de Paris. Je le prie très respectueusement d'agréer l'expression de ma plus vive reconnaissance pour sa bienveillante hospitalité et pour la constante sollicitude avec laquelle il a suivi mes travaux.

A Monsieur J. Uebersfeld, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu les diriger en ne cessant de me faire bénéficier de ses conseils, multiples et féconds, je tiens à adresser l'expression de ma profonde gratitude.

Que Messieurs M. Letort, Directeur Scientifique du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France et P. Grivet, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, qui ont bien voulu participer au jury de cette thèse veuillent bien agréer mes remerciements les plus respectueux.

Je ne saurais oublier Monsieur le Professeur J.L. Motchane ni surtout Madame M. Jacubowicz : il leur revient de m'avoir initiée à la recherche et aux problèmes de la résonance magnétique. Je les prie d'accepter l'expression de ma cordiale gratitude.

J'ai été très sensible à l'intérêt qu'ont porté à mon travail plusieurs chercheurs du CERCHAR, en particulier Monsieur P. Chiche, Chef du Groupe de Recherches Fondamentales : je leur suis de plus redevable de la fourniture de certains échantillons, de multiples informations relatives à ces carbones et de l'établissement de nombreuses courbes d'isothermes d'adsorption dont quelques-unes fort délicates. Qu'ils veuillent bien accepter mes remerciements très sincères.

Que Madame A. Oberlin, Maître de Recherche au C.N.R.S., et les chercheurs des laboratoires de Madame M. Bastick, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy et Monsieur J.B. Donnet, Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse veuillent bien croire à ma reconnaissance pour les nombreux clichés de microscopie électronique et les tracés d'isothermes d'adsorption qu'ils ont aimablement accepté de réaliser.



J'exprime à Monsieur A.P. Legrand qui s'est trouvé associé à tant de mes expériences et de mes réflexions les plus vifs remerciements pour sa fructueuse collaboration qui ne s'est jamais démentie.

Mes remerciements vont également à tous mes autres collègues de laboratoire qui furent autant d'amis serviables, et tout particulièrement à Mademoiselle H. Théveneau qui a bien voulu se charger de nombreuses et souvent fastidieuses mesures.

J'ai bénéficié enfin de l'aide technique, précieuse et efficace de tous les personnels des laboratoires de Monsieur R. Lucas et de Monsieur J. Uebersfeld et du service de reproduction de l'E.S.P.C.I. : qu'ils en soient tous sincèrement remerciés ici, en particulier Mademoiselle D. Leidervarger, Messieurs M. Mayeux, J.M. Hénnot et P. Letur.



"Eppur si muove!"

(Galileo Galilei)



## INTRODUCTION

Dans le domaine de la résonance magnétique, les temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  et spin-spin  $T_2$  sont déterminés par les interactions qui existent entre le système des spins et son environnement d'une part, entre les spins eux-mêmes d'autre part. Ces interactions sont évidemment très sensibles aux mouvements relatifs des spins qui interagissent, et les temps de relaxation sont des reflets de ces mouvements.

Dans le cas d'interactions entre spins nucléaires et spins électroniques, les phénomènes observés par les méthodes de double irradiation permettent de déterminer la nature de l'interaction et son caractère statique ou fluctuant dans le temps du fait des mouvements relatifs.

Il nous a semblé intéressant d'étudier par ces méthodes des systèmes où les mouvements des molécules sont mal connus, voire inconnus : les liquides ou les gaz adsorbés sur des surfaces.

Ces méthodes complètent les autres méthodes plus classiques d'étude des surfaces comme les isothermes d'adsorption et la calorimétrie, la spectroscopie infra-rouge, les diffractions de rayons X aux petits angles, la microscopie électronique... Elles peuvent apporter des informations différentes de ces dernières techniques notamment sur l'état des molécules adsorbées : c'est ce que nous avons essayé de mettre en évidence et d'utiliser dans ce travail.



## CHAPITRE I

### RELAXATION ET POLARISATION

Le phénomène de résonance magnétique peut être décrit comme l'absorption par un système de spins, d'énergie électromagnétique fournie par un générateur de fréquence convenable. Les signaux observés lors de telles expériences dépendent quant à leur intensité et leur forme essentiellement de deux processus : celui de l'établissement de l'équilibre du système de spins avec son entourage, celui de l'établissement de l'équilibre entre les spins du système. Ces deux processus sont caractérisés par les temps nécessaires à l'établissement de ces équilibres, dits temps de relaxation :

-  $T_1$ , temps de relaxation spin-réseau ou longitudinale au bout duquel le système est en équilibre thermique avec le réseau, peut également être défini comme la constante de temps du retour à l'équilibre de la composante  $M_z$  parallèle au champ directeur  $H_0$  du moment magnétique global  $M$  du système après une perturbation.

-  $T_2$ , temps de relaxation spin-spin ou transversale, au bout duquel les spins sont en équilibre entre eux. Il peut être défini comme la constante de temps de la disparition de la composante de  $M_x$  de  $M$  perpendiculaire au champ directeur, après une perturbation qui l'a créée. Dans le cas où tous les spins ne résonnent pas exactement à la même fréquence, cette dernière définition a peu de sens et, considérant que  $T_2$  est le temps nécessaire à la perte de cohérence entre les spins individuels placés dans un plan perpendiculaire à  $H_0$ , on le définit comme l'inverse, à un coefficient près, de la largeur de la raie de résonance, image de la distribution  $\Delta f$  des fréquences de résonance de l'ensemble des spins du système étudié.

Ces deux temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  ou  $(\Delta f)^{-1}$ , sont dus au fait que les moments magnétiques individuels ne sont pas libres dans la matière condensée, qu'ils interagissent entre eux et avec leur environnement. On peut souvent les calculer en supposant que les inter-

actions sont du type dipolaire, chaque spin créant autour de lui un champ magnétique et étant lui-même placé dans le champ créé par ses voisins de même espèce, c'est-à-dire faisant partie du système étudié, ou d'espèce différente. Cette interaction dépend de la distance entre les spins, de l'orientation du vecteur les reliant par rapport aux spins eux-mêmes, c'est-à-dire par rapport au champ directeur qui les oriente. Les grandeurs  $T_1$  et  $T_2$  ou  $(\Delta f)^{-1}$  mesurées sont des moyennes macroscopiques et, dépendant de l'interaction et du champ local, vont être très différentes selon que les spins subiront ou non des mouvements, le système matériel étudié étant liquide ou solide.

Nous allons tout d'abord nous limiter aux cas d'interactions dipolaires entre spins de même espèce.

#### A - Interactions entre spins de même espèce

##### Cas des liquides

Bloembergen, Purcell et Pound (B.P.P. 1948) puis Kubo et Tomita (1954) ont démontré que dans le cas où les mouvements des molécules, porteurs des spins nucléaires, sont aléatoires, l'interaction dipolaire de deux spins subissait des variations aléatoires et permettait par là d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie des systèmes.

On calcule ainsi la probabilité  $1/T_1$  pour qu'aient lieu des transitions mettant en jeu un échange d'énergie entre le système et le réseau, ou ce qui revient au même la constante de temps de relaxation de la composante  $M_z$  du moment magnétique global, sous la forme :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \{J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I)\} \quad (I.1)$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau étudié

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h \text{ est la constante de Planck}$$

$I$  est le spin

$J^{(\alpha)}(\omega)$  est la densité spectrale de la fonction d'autocorrélation de la fonction de position  $F^{(\alpha)}$  introduite dans le calcul de l'interaction dipolaire et  $\alpha$  est la variation du spin total lors de la transition envisagée soit  $\alpha=0, \pm 1, \pm 2$ .

$\omega_I$  est la pulsation de résonance du spin I dans le champ  $H_0$  appliqué. Dans le cas de liquides où les mouvements sont rapides et aléatoires, on peut en première approximation, considérer comme nul le champ local et la raie très fine. La définition d'un temps de relaxation  $T_2$  semblable à celle du  $T_1$ , c'est-à-dire l'inverse de la probabilité pour qu'aient lieu des transitions ne mettant pas en jeu un échange d'énergie entre le système et le réseau, mais uniquement des échanges d'énergie **entre les spins**, est alors possible et on trouve :

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left( \frac{3}{8} J^{(0)}(0) + \frac{15}{4} J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{8} J^{(2)}(2\omega_I) \right) \quad (I.2)$$

avec les mêmes définitions que précédemment.

Remarquons que l'hypothèse de l'existence d'un temps de relaxation transversal  $T_2$  conduit d'après la théorie de la saturation de Bloch à une forme lorentzienne pour la raie d'absorption de résonance dont la largeur (distance des extrema de la dérivée exprimée en pulsations) est liée au  $T_2$  par la formule

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (I.3)$$

La suite du calcul consiste à chercher les fonctions de corrélation des fonctions  $F^{(\alpha)}$  et pour cela à choisir un modèle pour le mouvement des molécules. Le modèle généralement admis est celui proposé par Debye : la molécule est assimilée à une sphère rigide de rayon  $a$ , placée dans un milieu de viscosité  $\eta$ . Ses mouvements sont régis par une équation de diffusion. Deux mouvements sont à envisager, celui de la translation qui affecte l'interaction intermoléculaire par une variation des distances inter-spins et celui de rotation de la molécule sur elle-même qui affecte les orientations en maintenant les distances entre les spins d'une même molécule constantes. Le temps de relaxation  $T_1$  dû au mouvement de translation a été calculé dans certains cas simples comme les molécules à deux spins (l'eau).  $T_1$  est de la forme :

$$\left( \frac{1}{T_1} \right)_{\text{Transl.}} = \frac{6}{5} \pi^2 \cdot \gamma^4 \hbar^2 \frac{Nn}{kT} \quad (I.4)$$

où  $N$  est le nombre de molécules par unité de volume  
 $\eta$  est la viscosité macroscopique.

Dans la plupart des liquides cependant, le seul terme de relaxation considéré est celui dû aux mouvements de rotation, celui dû à la translation étant négligeable ou du moins ayant une faible variation avec la température.

Pour calculer  $(1/T_1)_{\text{rot}}$ , on suppose les molécules indépendantes les unes des autres et on ne tient compte que de l'interaction intramoléculaire. On décrit le mouvement de la molécule par celui de l'extrémité de l'axe reliant les deux spins, mouvement aléatoire, isotrope sur la sphère rigide et régi par une équation de diffusion de constante  $D = \frac{kT}{8\pi a\eta}$

Les fonctions de corrélation des fonctions de position  $F^{(\alpha)}$  sont alors de la forme :

$$G^{(\alpha)} = A_{\alpha} e^{-t/\tau}$$

où  $\tau$  est le temps dit de corrélation défini par la formule

$$\tau = \frac{a^2}{6D}$$

Les fonctions  $J^{(\alpha)}(\omega)$  s'en déduisent immédiatement, d'où  $T_1$  et  $T_2 =$

$$T_1^{-1} = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[ \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1+4\omega^2\tau^2} \right] b^{-6} \quad (I.5)$$

$$T_2^{-1} = \frac{1}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[ 3\tau \frac{5\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{2\tau}{1+4\omega^2\tau^2} \right] b^{-6} \quad (I.6)$$

où  $\omega$  est la pulsation de résonance des noyaux dans le champ appliqué et  $b$  la distance séparant les deux noyaux.

La variation de  $\tau$  avec la température est liée à celle du coefficient de diffusion  $D$  et par suite à celle de la viscosité. Dans le modèle de Stokes-Einstein, on trouve

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (I.7)$$

Pour les hautes températures,  $\tau$  est très court et pour  $\omega\tau$  beaucoup plus petit que l'unité, on a  $T_1$  peu différent de  $T_2$ , inversement proportionnels à  $\tau$ . La largeur de raie est alors généralement non mesurable car trop faible. Par contre pour des  $\tau$  plus longs, c'est-à-dire à plus basse température, quand  $\omega\tau \gg 1$ ,  $T_1$  devient proportionnel à  $\tau$  alors que  $T_2$  reste inversement proportionnel à  $\tau$ .

Ce sont les résultats classiques obtenus par B.P.P. et vérifiés expérimentalement sur de nombreux liquides simples.

En fonction de la température,  $T_1$  présente un minimum  $(T_1)_{\min.}$  pour  $\omega\tau \approx 1/\sqrt{2}$  alors que  $T_2$  est une fonction continuellement décroissante présentant un point d'inflexion pour la même température que le minimum de  $T_1$ . Pour cette température, on peut vérifier que  $(T_1/T_2)_{\min.}$  est peu différent de 1,6.

La description de la molécule-sphère rigide, adoptée dans ce calcul semble très simpliste, de même que l'idée de viscosité macroscopique utilisée à l'échelle moléculaire. Cependant, dans de très nombreux liquides simples, les résultats expérimentaux ont permis de vérifier cette théorie.

Dans certains cas, plus complexes, comme la glycérine ou d'autres molécules de forme très éloignée de la sphère, les résultats expérimentaux vérifient qualitativement les équations (I.5) et (I.6) mais quantitativement, certaines divergences apparaissent en particulier dans la valeur du rapport  $(T_1/T_2)_{\min.}$  souvent trouvé beaucoup plus grand que la valeur théorique. Il a été possible d'ajuster les résultats en faisant l'hypothèse, non d'un temps de corrélation unique mais d'une distribution des temps de corrélation, distribution due par exemple à une distribution de la mobilité pour les atomes des différents sites de la molécule. Les formules (I.5) et (I.6) doivent être modifiées mais les hypothèses fondamentales restent valables, en particulier l'image d'un mouvement aléatoire et isotrope de la molécule dont la conséquence est une fonction de corrélation de la forme  $Ae^{-t/\tau}$ .

Remarquons enfin que les formules (I.5) et (I.6) n'ont pas le même domaine de validité. En effet, pour  $T_1$ , la formule est valable

quel que soit  $\tau$ ,  $T_1$  tendant vers l'infini quand  $\tau$  tend également vers l'infini, c'est-à-dire quand le système matériel tend vers un état absolument rigide. Par contre, pour  $T_2$ , l'hypothèse initiale de champ local annulé par le mouvement, n'est plus valable pour des temps de corrélation trop longs. En première approximation, on peut admettre que lorsque  $\tau$  devient de l'ordre de grandeur de  $(\Delta\omega_0)^{-1}$  où  $\Delta\omega_0$  est la largeur de la distribution du champ local dans le solide rigide,  $T_2$  tend vers  $(\Delta\omega_0)^{-1} = T_2^*$  dont nous verrons le calcul dans le cas des solides.

### Cas des solides

Comme nous l'avons vu ci-dessus, lorsque  $\tau$  devient très long ou à la limite, lorsqu'il est infini, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de mouvement, le temps de relaxation spin-réseau devient également infini. On observe ce phénomène dans les solides très purs à très basses températures où les  $T_1$  peuvent être de l'ordre de plusieurs heures. En pratique cependant, la plupart des solides présentent à la température ambiante des temps de relaxation beaucoup plus courts; d'une part, parce que la plupart contiennent des impuretés, paramagnétiques ou autres qui, comme nous le verrons plus loin peuvent être des intermédiaires de relaxation vers le réseau, d'autre part parce que de nombreux solides, en particulier les cristaux moléculaires, ne peuvent être considérés comme complètement rigides : les molécules ou certains groupes d'atomes y subissent des réorientations, "sautant" d'un site d'équilibre à un autre à une fréquence relativement élevée. C'est le cas des cristaux organiques, par exemple le benzène où la molécule entière est soumise à des réorientations ou encore les groupements  $-CH_3$  ou  $-NH_4$  d'une molécule qui peuvent tourner autour de leur centre de symétrie.

Ces mouvements de réorientations produisent une modulation des interactions intramoléculaires, modulation aléatoire puisque les "sauts" de la molécule la font aboutir dans l'une quelconque de ses positions d'équilibre. On peut alors appliquer la théorie de B.P.P. pour la relaxation spin-réseau. Si  $\nu$  est la fréquence de ces réorientations, la fonction de corrélation peut être choisie de la forme  $e^{-t\nu}$  et en

posant  $\nu = 1/\tau$ , de la forme  $e^{-t/\tau}$ . On obtient ainsi pour le temps de relaxation  $T_1$ , la formule obtenue dans les liquides.

La molécule pour sauter d'un site à l'autre devra surmonter la barrière de potentiel séparant ces deux sites et par suite  $\nu$  sera relié à la température par une fonction de la forme :

$$\nu = \nu_0 \exp. \left( - \frac{V}{kT} \right)$$

où  $V$  est l'énergie d'activation nécessaire au franchissement de cette barrière de potentiel. On a immédiatement  $\tau$  de la forme

$$\tau = \tau_0 \exp. \left( \frac{V}{kT} \right) \quad (I.8)$$

La formule (I.5) est ainsi vérifiée dans de nombreux solides où le  $T_1$  présente un minimum en fonction de la température. La détermination de  $\tau$  par la formule (I.5) permet de vérifier, qu'en fonction de la température,  $\tau$  est bien de la forme (I.8).

Le calcul de  $T_2$  ne peut être fait de la même manière. En effet les deux hypothèses initiales de la théorie de B.P.P. à savoir, champ local créé par les voisins moyenné à zéro par le mouvement et courbe de retour à l'équilibre de la composante transversale du moment magnétique global exponentielle, ne sont pas valables. Il faut alors calculer non pas le temps de relaxation  $T_2$  mais la largeur de raie et même plus généralement le second moment de la raie de résonance. Ce calcul, basé sur les interactions dipolaires comme précédemment mais dans le cas de réseau absolument rigide, a été établi de façon tout à fait générale par Van Vleck (1948). La formule donnant le second moment  $S_2$  de la courbe de distribution des fréquences de résonance de spins  $j$  entouré de  $k$  spins s'écrit :

$$S_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 h^2 I(I+1) \sum_k \frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \quad (I.9)$$

où  $\theta_{jk}$  est l'angle que fait le champ directeur  $H_0$  avec le vecteur reliant le spin  $j$  au spin  $k$  distants de  $r_{jk}$ .

Dans le cas d'une poudre polycristalline, le second moment observable est obtenu en faisant la moyenne sur toutes les orientations possibles des vecteurs reliant  $j$  à  $k$  soit :

$$\begin{aligned}
 \langle S_2 \rangle_{\text{espace}} &= \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{\langle (1-3\cos^2 \theta_{jk})^2 \rangle_{\text{espace}}}{r_{jk}^6} \\
 &= \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{jk}^6} \quad (I.10)
 \end{aligned}$$

Il suffit donc dans ce cas de connaître les distances  $r_{jk}$  séparant un spin  $j$  de ses  $k$  voisins pour connaître le second moment.

Remarquons que la seule connaissance du second moment d'une courbe ne donne aucun renseignement sur sa forme. Un calcul identique à  $S_2$  permet de déterminer le quatrième moment  $S_4$  et une comparaison approchée de  $S_2^2$  et  $S_4$  donne dans le cas d'un réseau rigide un rapport de l'ordre de 3, caractéristique d'une forme gaussienne. C'est effectivement cette forme de courbes que l'on observe dans les cristaux rigides et dans ce cas la relation est simple entre le second moment  $S_2$  et la largeur  $\Delta H$  de la raie, définie comme la distance entre les extrema de la dérivée de la courbe d'absorption :

$$S_2 = \frac{(\Delta H)^2}{4}$$

C'est cette largeur de raie exprimée en pulsation  $\Delta \omega_0$  que nous définirons comme la largeur de raie du réseau rigide. Gutowsky et Pake (1950) ont montré que dans le cas où les molécules du solide subissaient des mouvements de rotation ou de réorientations rapides, le second moment était sensible à ces mouvements et s'en trouvait diminué. En effet si la molécule à laquelle appartiennent les spins  $j$  et  $k$  en interaction, subit des rotations ou des réorientations autour d'un axe faisant un angle  $\alpha$  avec le vecteur reliant les deux spins, il faut pour calculer la contribution au second moment de l'interaction, moyenner le facteur  $(1-3\cos^2 \theta_{jk})^2$  sur toutes les orientations que prend  $\theta_{jk}$  au cours de la rotation et on obtient grâce au théorème d'addition des harmoniques sphériques :

$$\overline{(1-3\cos^2 \theta_{jk})^2} = \frac{1}{2} (1-3\cos^2 \alpha) (1-3\cos^2 \theta')$$

où  $\theta'$  est l'angle que fait l'axe de rotation avec le champ directeur appliqué. Dans le cas d'une poudre polycristalline, il faut de nouveau moyenner sur toutes les orientations possibles de  $\theta$ , d'où le facteur  $\frac{1}{4}(1-3\cos^2 \alpha)^2$  par lequel il faut multiplier la contribution au second moment.

Ce calcul n'est évidemment valable que pour la contribution intramoléculaire au second moment : la contribution intermoléculaire est beaucoup plus difficile à calculer car la rotation affecte alors non seulement les angles mais également les distances entre les spins considérés.

Remarquons que le calcul précédent ne permet pas de distinguer entre une rotation classique de la molécule autour d'un axe ou des réorientations discontinues de site en site si les positions équivalentes sont au nombre de 3 ou plus.

Remarquons également que le second moment n'est pas sensible à la fréquence des réorientations ou ce qui revient au même à la température tant que cette fréquence  $1/\tau$  est rapide par rapport à  $\Delta\omega_0$ . De même quand  $1/\tau$  est beaucoup plus faible que  $\Delta\omega_0$ , le second moment n'est plus sensible au mouvement. Celui-ci présente donc deux paliers en fonction de la température : à basse température  $S_2 = \frac{(\Delta\omega_0)^2}{4}$  du réseau rigide et à plus haute température

$$S_2 = \frac{(\Delta\omega_0)^2}{4} \times \frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \alpha) \quad (\text{I.11})$$

avec une région intermédiaire où on peut seulement dire que  $\Delta\omega_0 \cdot \tau$  est de l'ordre de 1.

Cette variation du second moment est souvent moins facile à détecter que la variation de la largeur de raie du fait de la contribution des "ailes" de la raie souvent perdues dans le bruit.

Pour raison de commodité et afin de comparer le temps de relaxation  $T_2$  dans le liquide et l'inverse de la largeur de raie dans un solide, nous définirons  $T_2^*$  tel que  $T_2^* = \frac{1}{\Delta\omega}$  (I.12)

où  $\Delta\omega$  sera la largeur exprimée en pulsations de la raie d'absorption définie comme la distance entre les extrema de la dérivée.

Nous voyons donc que la mesure de  $T_1$ ,  $T_2$  ou  $\Delta\omega$  peut donner des renseignements au sujet des mouvements des molécules ou des atomes lorsque les interactions qui déterminent les processus de relaxation ou d'élargissement des raies sont du type dipolaire entre spins de même espèce. D'autres types d'interactions peuvent être déterminants et doivent être envisagés lors de l'interprétation des mesures. En particulier

nous allons envisager le cas de l'interaction avec des spins différents de ceux du système étudié, par exemple les spins électroniques.

## B - Interactions entre spins de nature différente

### Relaxation

Dans le cas de solutions d'ions paramagnétiques, les relaxations de  $M_z$  et  $M_x$  des noyaux du solvant sont beaucoup plus rapides que dans le solvant pur. Ce raccourcissement des temps de relaxation est dû au champ local créé par l'ion, mille fois plus grand que celui créé par les noyaux. On peut calculer l'interaction dipolaire entre un noyau et un électron de la même façon que précédemment. On trouve alors que  $M_x$  a toujours une relaxation exponentielle alors que  $M_z$  ne présente une relaxation exponentielle que dans le cas du rétrécissement extrême, c'est-à-dire pour des temps de corrélation  $\tau_c$  extrêmement courts. Dans ce cas, on trouve que l'inverse des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  est proportionnel à la concentration  $N_{ion}$  en ions paramagnétiques et au facteur  $\eta/kT$  où  $\eta$  est la viscosité du milieu et  $T$  la température absolue :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = A N_{ion} \frac{\eta}{kT}$$

formule valable aux températures relativement élevées et concentrations élevées, et bien vérifiée expérimentalement.

Dans le cas de solides, on observe également des temps de relaxation spin-réseau généralement beaucoup plus courts que ceux qu'on attendrait, étant donnés les très faibles mouvements et vibrations du réseau. Les impuretés généralement présentes dans la plupart des solides, même en très faibles quantités, en sont la cause car elles sont soumises à des mécanismes très efficaces de relaxation propres vers le réseau (temps de relaxation électronique très courts). Les formules établies dans ce cas ne peuvent être générales car elles dépendent des concentrations, des temps de relaxation électroniques, de la largeur de la raie nucléaire.

Il est donc difficile en général de tirer des conclusions définitives de la seule mesure de  $T_1$  et  $T_2$ , dans le cas où la relaxation passe par l'intermédiaire de centres ou d'ions paramagnétiques.

Une autre étude, cependant, permet d'obtenir de nouveaux renseignements quant aux interactions entre les spins électroniques et les spins nucléaires, c'est celle de polarisation dynamique.

### Polarisation dynamique

La polarisation dynamique est le phénomène observé lorsque deux spins de nature différente sont en interaction : en saturant certaines transitions par une onde électromagnétique appropriée, on modifie les populations des autres niveaux et on observe alors une modification du signal de résonance.

Nous nous intéresserons uniquement au cas d'interaction entre un spin électronique et un spin nucléaire, tous deux de spins 1/2.

Dans ce cas, la polarisation dynamique des spins nucléaires est observée sur leur raie de résonance (par un faible champ de radio-fréquence à la fréquence  $\nu_n$  de résonance nucléaire qui permet l'observation) tout en saturant certaines transitions à une fréquence  $\nu_e'$  proche de la fréquence de résonance électronique (champ fort de saturation). Les effets de polarisation sont différents selon la nature des interactions. En particulier on peut signaler les cas suivants :

#### 1) Cas de l'interaction scalaire dans les solides conducteurs (métaux)

La polarisation nucléaire est multipliée par <sup>1</sup>e rapport  $\gamma_e/\gamma_n$  lorsqu'on sature la transition à la fréquence  $\nu_e$ .

C'est l'effet Overhauser direct (Overhauser 1953).

#### 2) Cas de l'interaction dipolaire dépendant du temps (solutions paramagnétiques)

La polarisation nucléaire est multipliée par le rapport  $-\gamma_e/\gamma_n$  lorsqu'on sature la transition à la fréquence  $\nu_e$ .

C'est l'effet Overhauser inversé (Abragam, Combrisson, Solomon 1957).

#### 3) Cas de l'interaction dipolaire statique (solutions solides paramagnétiques)

La polarisation nucléaire est multipliée par le rapport  $\gamma_e/\gamma_n$  lorsqu'on sature la transition à la fréquence  $\nu_e - \nu_n$ ; par le rapport  $-\gamma_e/\gamma_n$  lorsqu'on sature celle à la fréquence  $\nu_e + \nu_n$  et inchangée lorsqu'on sature celle à la fréquence  $\nu_e$ .

C'est l'effet solide caractérisé par la courbe en "S" de grandissement du signal de résonance nucléaire en fonction de la fréquence du champ de saturation (Erb, Motchane, Uebersfeld, 1958) (Abragam, Proctor, 1958).

#### C - Etude des systèmes adsorbant-adsorbat

Nous avons vu que les temps de relaxation et les phénomènes de polarisation dynamique étaient caractéristiques des interactions des spins nucléaires avec leur entourage et par suite des mouvements de ces spins nucléaires relativement à leur milieu. Il est donc possible d'étudier par ces méthodes, des systèmes où les mouvements sont mal connus, ceux de liquides ou gaz adsorbés sur des surfaces. La plupart des surfaces étudiées contiennent des centres paramagnétiques et sont formées de canaux ou pores de différentes tailles où les molécules adsorbées ont des mobilités variables : les temps de relaxation et les largeurs de raies en seront donc affectées. C'est ce qui est observé dans tous les systèmes étudiés. D'autre part, les surfaces ne sont pas absolument homogènes et présentent des sites d'adsorption différents : si les molécules peuvent s'échanger entre ces sites, la raie de résonance magnétique qui ne permet que l'observation globale de tout l'adsorbat ne sera pas simple, il y aura superposition de signaux et toutes les mesures en seront compliquées.

Zimmerman et Brittin (1957) ont établi les équations donnant l'évolution au cours du temps des composantes  $M_x$  et  $M_z$  du moment magnétique global d'un système composé de deux phases a et b, caractérisées par les temps de relaxation  $T_{\alpha a}$  et  $T_{\alpha b}$  ( $\alpha = 1$  ou 2 selon que l'on considère la relaxation longitudinale ou transversale) et leurs populations  $P_a$  et  $P_b$  relatives. Ils ont montré que la relaxation observée pouvait être exponentielle ou non selon les grandeurs relatives des différents temps envisagés. Dans le cas général, la fonction de décroissance  $M_x$  ou  $M_z$  peut se mettre sous la forme de deux exponentielles de constantes de temps  $T'_a$  et  $T'_b$  et d'amplitudes  $P'_a$  et  $P'_b$  qu'on peut écrire :

$$2\mu_{ab} - \frac{2}{T'_a} = \frac{1}{T_a} + \frac{1}{T_b} + C_a + C_b \pm \left\{ \left( \frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} + C_a - C_b \right)^2 + 4 C_a C_b \right\}^{1/2}$$

$$P'_b = \frac{1}{\mu_a - \mu_b} \left( \mu_a - \frac{1}{T_m} \right)$$

où  $C_a$  et  $C_b$  sont les probabilités pour les spins de quitter les phases a et b et  $\frac{1}{T_m}$ , le temps de relaxation pondéré  $\frac{1}{T_m} = \frac{P_a}{T_a} + \frac{P_b}{T_b}$ .

Les cas limites sont pratiquement les seuls utilisables :

- Cas des échanges rapides : la relaxation est exponentielle de constante

$$\frac{1}{T_m}$$

Pour cela il faut  $C_a \gg \frac{1}{T_a}$   
 $\quad \quad \quad b \quad \quad \quad b$

- Cas des échanges lents : on observe une somme de 2 exponentielles d'amplitudes proportionnelles aux populations réelles  $P_a$  et  $P_b$  et aux constantes de temps  $T_a$  et  $T_b$ . Pour cela il faut  $C_a < \frac{1}{T_b}$ .

Dans tous les cas intermédiaires on ne pourra généralement rien en déduire si ce n'est des ordres de grandeur pour les temps de séjour, selon l'existence d'une ou de deux exponentielles dans les relaxations de  $M_x$  et de  $M_z$ .

Un autre cas particulier est celui qui aboutit à la formule dite de Torrey (Torrey, Seevers, Korringa, Uebersfeld, 1959) pour un modèle de pores où  $N_p$  spins se trouvent sur la surface et se relaxent avec un temps de relaxation  $T_{1p}$ , alors que le reste du pore est rempli de  $N$  spins se relaxant avec le temps de relaxation  $T_{10}$  du liquide libre - des échanges permanents se produisant entre les 2 phases. Le temps de relaxation observé dans ce cas, est de la forme

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{10}} + \frac{N_p}{N} \cdot \frac{1}{T_{1p} + \theta}$$

où  $\theta$  est le temps de séjour dans la phase adsorbée.

Cette formule peut être retrouvée par les formules générales précédentes dans les conditions :

$$N_p \ll N \text{ et } T_{1p} \ll T_{10}$$

La notion de sites d'adsorption distincts les uns des autres a été généralisée par Resing, Thompson et Krebs (1964) : si la surface d'adsorption

est caractérisée par une distribution d'enthalpie d'activation, ceci se traduit par une distribution des temps de corrélation des mouvements des molécules adsorbées et par suite une distribution des temps de relaxation. Cette distribution de  $\tau$  peut provoquer une transition apparente pour les largeurs de raie qui ressemblerait à un gel (Resing 1965). Cette transition, réellement observée par cet auteur et par nous-même sur de l'eau et du benzène adsorbés sur un charbon actif, peut cependant également être due à un véritable gel au sens thermodynamique. Si cette transition de phases est déplacée vers les basses températures, comme c'est le cas pour de nombreux liquides enfermés dans des capillaires, sa détection par RMN peut apporter des renseignements sur la taille des pores constituant la surface (Kvlividze 1967).

Mais l'interprétation des mesures de  $T_1$  et de  $T_2$  ou  $\Delta\omega$  reste souvent difficile : est-on en présence d'un seul temps de relaxation et par suite d'une seule phase ou alors le temps observé est-il la moyenne pondérée des temps de relaxation dans plusieurs phases ou sites d'adsorption entre lesquels les échanges sont rapides ? Lorsque la relaxation n'est pas exponentielle, observe-t-on les temps et populations réels ou seulement les grandeurs apparentes calculées par Zimmerman et Brittin ? La plupart du temps, il est impossible de trancher et c'est seulement la variation des résultats avec la température et avec le taux de recouvrement de la surface par l'adsorbant qui permet d'obtenir quelques renseignements sur les temps de séjour et les vitesses d'échanges (Winkler 1966).

On se contente en général, parce qu'il n'est souvent pas possible de faire mieux, de supposer qu'on se trouve dans un des cas limites définis plus haut et que les grandeurs mesurées sont les grandeurs réelles définissant les phases. Il faut encore interpréter ces grandeurs, et c'est alors la comparaison entre ces grandeurs pour  $T_1$ ,  $T_2$  et  $\Delta\omega$  et celles obtenues pour l'adsorbat libre qui est nécessaire.

Par exemple, une largeur de raie égale à celle du solide pur permet de conclure que les mouvements (ou l'absence de mouvements) y sont identiques et les distances intermoléculaires égales en moyenne.

De même, si le  $T_1$  suit, comme dans le liquide ou le solide, une variation avec la température présentant un minimum, on pourra l'interpréter comme due à une interaction dipolaire dépendant du temps et dont la fonction de corrélation est en  $e^{-t/\tau}$ . En comparant avec le  $T_1$  du liquide ou du solide pur, on pourra déterminer si l'influence de la surface est d'introduire une distribution des temps de corrélation (écartement des branches de la courbe  $T_1 = f(T^\circ)$ ) ou une contribution paramagnétique à la relaxation de la forme :

$$(T_1^{-1})_{\text{adsorbé}} = (T_1^{-1})_{\text{libre}} + (T_1^{-1})_{\text{paramagnétique}}.$$

Par contre, si aucun résultat n'est comparable dans l'adsorbat et dans le fluide pur, il faudra faire des hypothèses pour essayer de l'interpréter : une variation de la largeur de raie en fonction de la température, peut être due à une variation du temps de corrélation du mouvement dans un domaine où il devient comparable à l'inverse de la largeur de raie du réseau rigide; une variation brutale de cette largeur peut être due à une transition de phase au sens thermodynamique ou à une perte d'un degré de liberté comme celui de la diffusion (Aston, Bernard.1963); un temps de relaxation  $T_1$  indépendant de la température peut s'interpréter comme la conséquence d'une interaction avec des centres paramagnétiques aux temps de relaxation électronique très courts et indépendants de la température.

On imagine bien, cependant, que différents processus peuvent donner les mêmes résultats apparents et qu'il peut être difficile de trancher entre diverses hypothèses. La plupart des résultats aboutissent à des interprétations qualitatives en particulier ceux concernant les mouvements des molécules adsorbées : tout calcul théorique qui tient compte de l'anisotropie de ces mouvements (Odajima.1958, et Woessner.1963), soit en utilisant une équation de diffusion anisotrope dans l'espace, soit en utilisant des temps de corrélation différents suivant les différents axes de l'espace, aboutit à des formules trop complexes pour être utilisables.

Il n'en reste pas moins que l'étude de la relaxation de systèmes adsorbés peut permettre de préciser certaines structures superficielles et en partie, les mobilités en surface.

La technique de polarisation dynamique qui avait permis dès 1958 de montrer qu'il existait une interaction entre les spins de molécules adsorbées et les centres paramagnétiques de supports carbonés, et que cette interaction était dipolaire statique lorsque ces centres étaient fixes (carbones de basse température de carbonisation) et scalaire lorsque ces centres étaient délocalisés (plus hautes températures de carbonisation), apporte donc d'autres renseignements sur les interactions de surface (Erb, Motchane, Uebersfeld 1958) (Jacubowicz 1961). De plus, la théorie de Motchane (1961) établissant les équations de la polarisation en tenant compte de la structure de la raie de résonance électronique, de l'influence de la diffusion moléculaire dans le système de spins nucléaires peut permettre (sous certaines conditions d'approximation) de déterminer les paramètres de la RPE ou, si ceux-ci sont connus par ailleurs, ceux de la relaxation nucléaire.

## CHAPITRE II

### NATURE DES ADSORBANTS

Nous avons utilisé deux types de carbones comme adsorbants : d'une part, un carbone activé, carbonisé à une température relativement élevée; d'autre part, deux carbones, préparés à basse température : un coke de saccharose et un coke de charbon naturel.

De par leurs températures de carbonisation et de par l'activation que le premier a subie, ces deux types de carbones se distinguent par leurs propriétés adsorbatives et par la nature des centres paramagnétiques qu'ils contiennent.

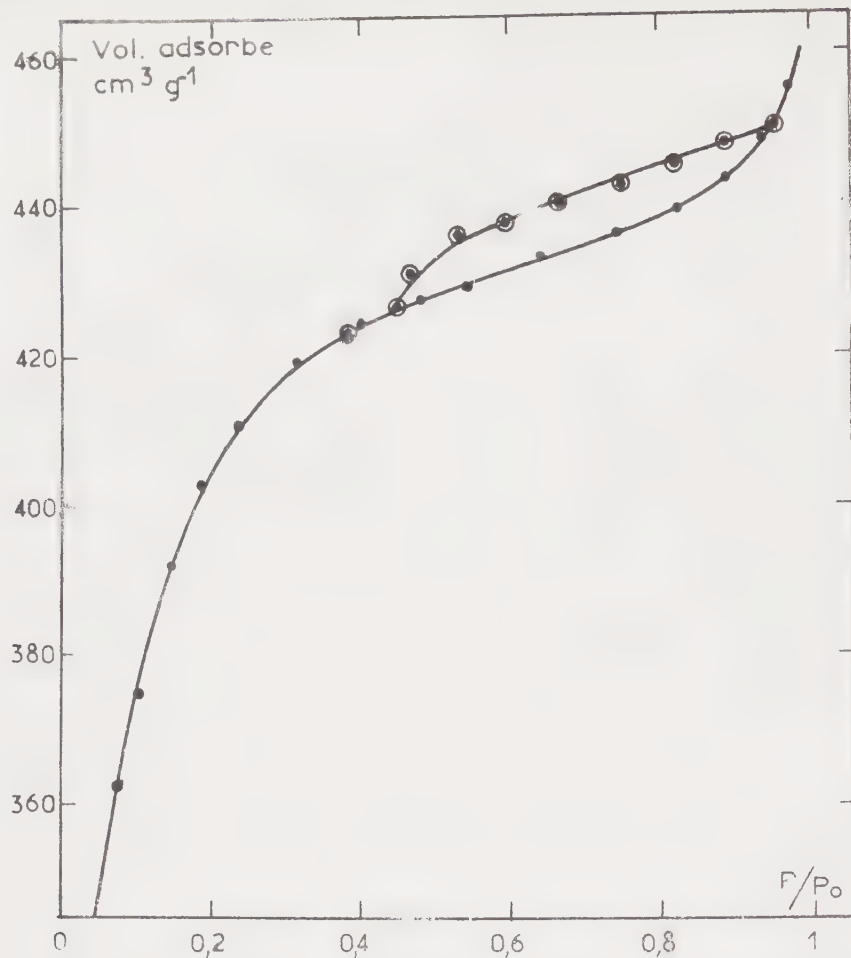
Nous allons préciser successivement les propriétés des trois carbones étudiés.

#### A - Charbon actif

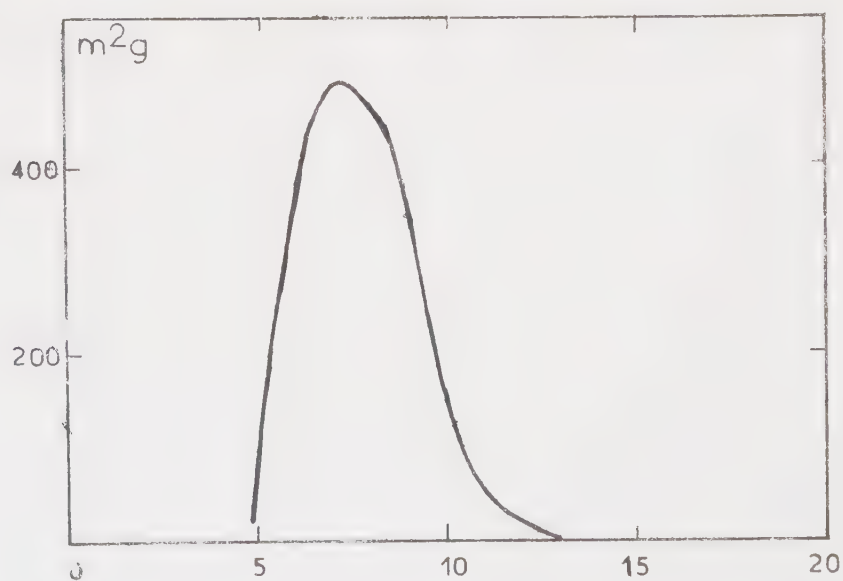
Nous le désignerons par le sigle N.C. car c'est un charbon obtenu par carbonisation entre 700 et 800°C de coques de noix de coco. Ce produit est ensuite activé à la vapeur d'eau entre 900 et 925°C. jusqu'à une usure de 60%. Il contient donc essentiellement du carbone, tous les produits volatils ayant été expulsés à ces températures de traitement.

La surface spécifique a été mesurée d'après l'isotherme d'adsorption (type B.E.T. : Brunauer, Emmett, Teller) de l'azote à la température de l'azote liquide : il apparaît une surface de  $1300 \text{ m}^2/\text{g} \pm 100 \text{ m}^2/\text{g}$  (fig. II.1).

Une étude de la branche d'adsorption de cette isotherme permet de conclure d'après la théorie de J.H. Boer et coll., que ce charbon actif possède un ensemble de pores en feuillets dont les diamètres sont de l'ordre de 7-10 Å et dont la surface représente plus de 90% de la surface totale mesurée. Les pores de transition dont les diamètres sont compris entre 20 et 650 Å n'apportent qu'une faible contribution à la surface totale (environ  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ). (fig. II.2).



II 1 Isotherme d'adsorption-désorption d'azote  
à -195 °C .Charbon actif Noix de Coco



II 2 Distribution des diametres des micropores  
Charbon actif de Noix de Coco

Le spectre de résonance paramagnétique électronique est composé d'une raie relativement intense et large : 20 gauss, entre les extrema de la dérivée, et d'une raie plus fine et plus faible de 0,5 gauss de largeur. Lors de sa mesure, nous avons utilisé un tube porte-échantillon de très faible diamètre ( $\sqrt{2}$  mm) : en effet le charbon est conducteur et un tube trop gros (p. ex. 5 mm. de diamètre) coupant les lignes de champ électrique dans la cavité résonante, la découple complètement et empêche toute mesure de R.P.E.

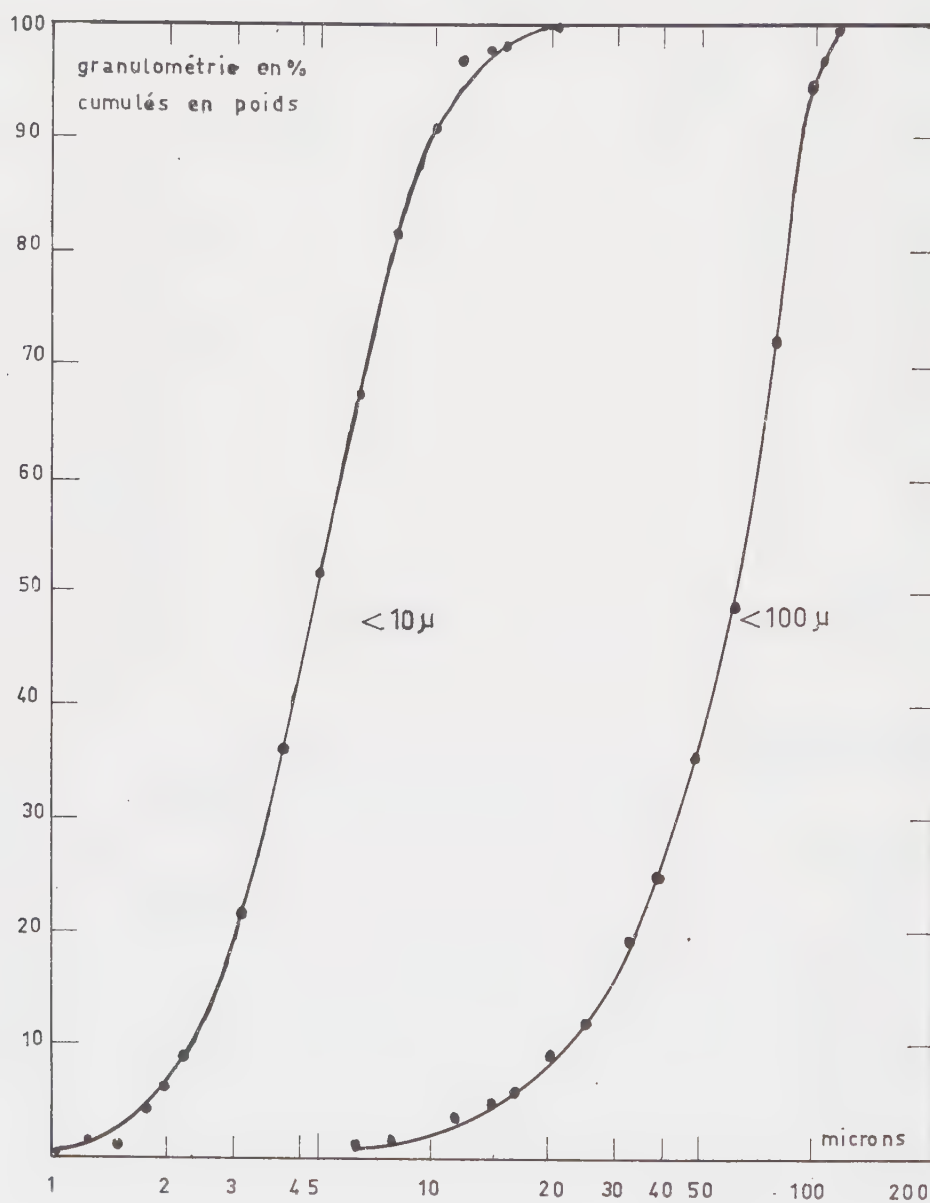
Dans nos études d'adsorption sur ce charbon actif, nous avons été amenés à comparer nos résultats avec ceux obtenus par une équipe de chercheurs américains (Thompson, Resing, Krebs. 1965) sur un charbon équivalent (N 182), charbon de bois activé calciné à 1.000°C. Sa surface est équivalente à celle que nous observons sur le N.C., de l'ordre de 1800 m<sup>2</sup>/g, avec une distribution de diamètre de pores centrée sur 27 Å. Du point de vue adsorption et structure de la surface, le N 182 et le N.C. peuvent donc être considérés comme équivalents. Par contre les différences de traitement provoquent une différence importante sur la résonance paramagnétique électronique puisque la raie de résonance de N 182 a 1,5 gauss seulement entre les extrema de la dérivée.

#### B - Coke de saccharose

Ce coke a été fourni par le Groupe Français d'Etude du Carbone. C'est un coke de saccharose très pur, préparé à 400°C. sous courant d'azote.

L'analyse chimique donne 27 ppm comme taux de centre, 3,28% d'hydrogène et 11,9% d'oxygène. D'autres éléments ont pu être détectés par analyse chimique ou spectrographique mais en quantité infime.

La cinétique très lente d'adsorption, confirmée par l'étude en résonance magnétique nucléaire de benzène adsorbé, nous a amenés à comparer deux échantillons de ce même coke, l'un broyé très finement (diamètres des grains inférieurs à 10  $\mu$  et courbes de distribution des diamètres des grains centrée sur 8  $\mu$ ) (CERCHAR) (fig. II.3), l'autre broyé plus grossièrement (diamètres des grains inférieurs à 100  $\mu$  et courbe de distribution des diamètres de grains centrée sur 80  $\mu$ ). Nous les désignerons respectivement sous les noms GFEC 400<10 $\mu$  et GFEC 400 <100 $\mu$ .

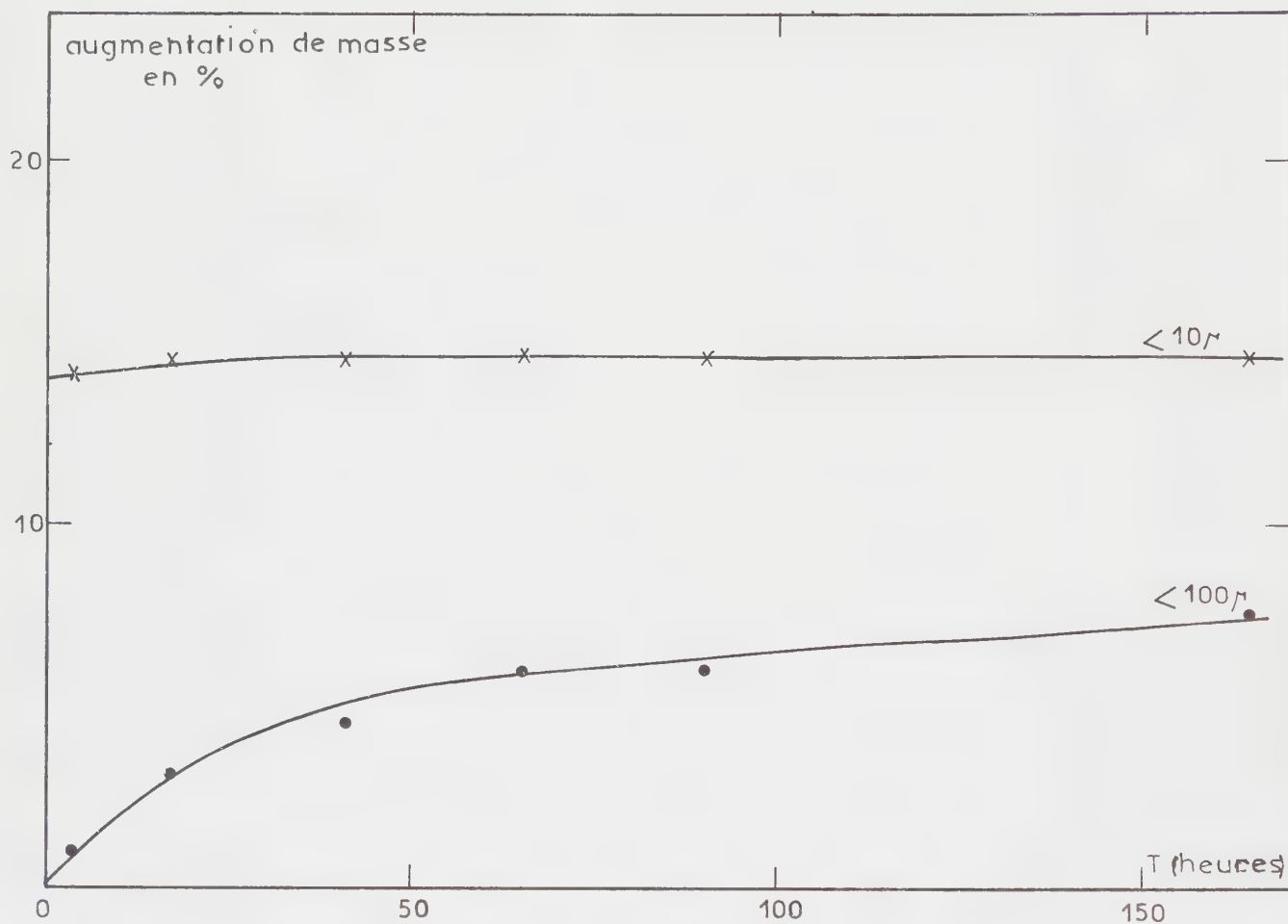


II 3 Coke de saccharose 400 ° C

Sur le premier ( $<10\mu$ ), la cinétique d'adsorption, de benzène par exemple (fig. II.4) est rapide puisque l'équilibre est atteint au bout de quelques heures alors que sur le second ( $<100\mu$ ) l'équilibre n'est toujours pas atteint au bout de 10 jours. C'est donc le ( $<10\mu$ ) qui a été étudié par la méthode de B.E.T. (fig. II.5) à l'hydrogène à  $77^\circ\text{K}$  et au benzène à  $300^\circ\text{K}$  à l'aide d'une balance de Mac Bain. Ces deux mesures de volume de gaz adsorbé permettent d'attribuer une surface spécifique de  $330\text{ m}^2/\text{g}$  au GFEC 400 $<10\mu$ . Sur le GFEC 400 $<100\mu$ , l'isotherme (fig. II.6) d'adsorption du gaz carbonique à  $195^\circ\text{K}$  a pu être établi plus rapidement et la surface ainsi mesurée est de  $340\text{ m}^2/\text{g}$ . On peut donc conclure de ces mesures que le broyage ne change pas la valeur totale de la surface spécifique d'adsorption déterminée par la méthode de B.E.T., mais il rend uniquement cette surface plus rapidement accessible à certaines molécules par l'ouverture de canaux ou de macropores d'accès.

L'étude des micropores ne peut être faite par la méthode de J.H. Boer sur le coke de saccharose du fait de la faible valeur de la surface spécifique.

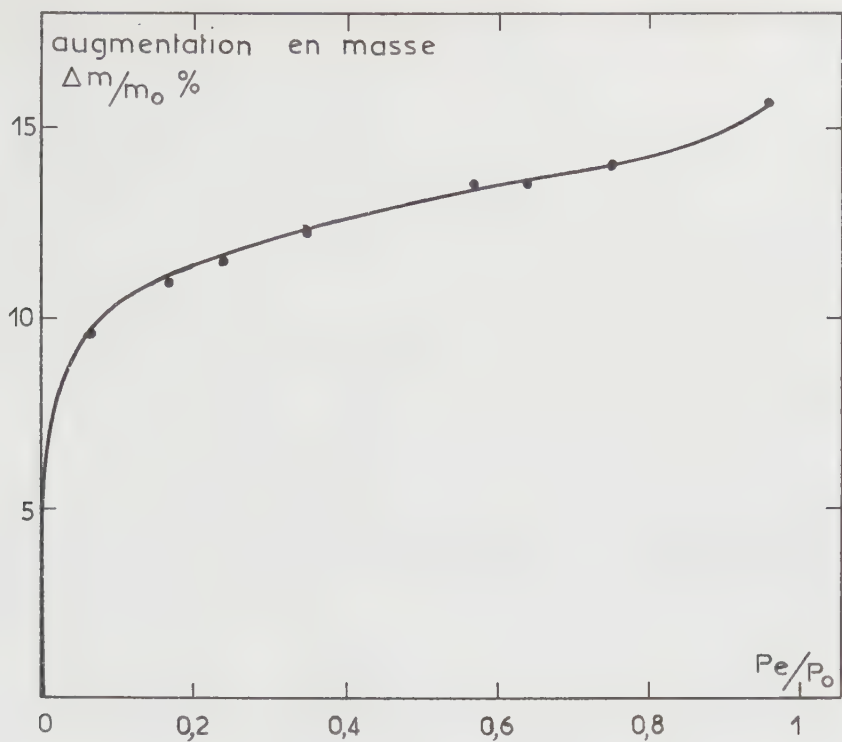
D'autres études ont été tentées pour mieux déterminer la structure de la surface mais se sont avérées peu fructueuses. En effet le coke préparé à  $400^\circ\text{C}$ . est dans un état de désordre presque complet à l'échelle atomique et les techniques de diffraction aux rayons X ou de microscopie électronique sont impuissantes. Cependant la microscopie électronique peut permettre de déceler des pores dont les diamètres sont de l'ordre de grandeur de la résolution de l'appareil, c'est-à-dire  $20\text{ \AA}$ , à condition qu'ils soient suffisamment profonds pour provoquer un contraste : par exemple des pores même de diamètre de  $100\text{ \AA}$  peuvent ne pas être visibles s'ils sont isométriques. La profondeur nécessaire pour rendre un pore détectable est au moins de  $150\text{ \AA}$  à  $200\text{ \AA}$ . Ces pores sont décelés dans un coke de saccharose préparé à une température de  $600^\circ\text{C}$ , un peu plus haute donc que celle de GFEC 400, et très nettement visibles dans le coke préparé à  $1000^\circ\text{C}$ . Toutes les dimensions des pores, profondeur et diamètres, grandissent donc quand la température de carbonisation augmente. Or l'existence de pores peut seule expliquer dans le GFEC 400, une surface d'adsorption de  $300\text{ m}^2/\text{g}$  mais ils ne sont pas décelés en microscopie électronique : il faut donc supposer qu'ils sont de diamètres très inférieurs à  $100\text{ \AA}$  et de forme plus ou moins sphérique.



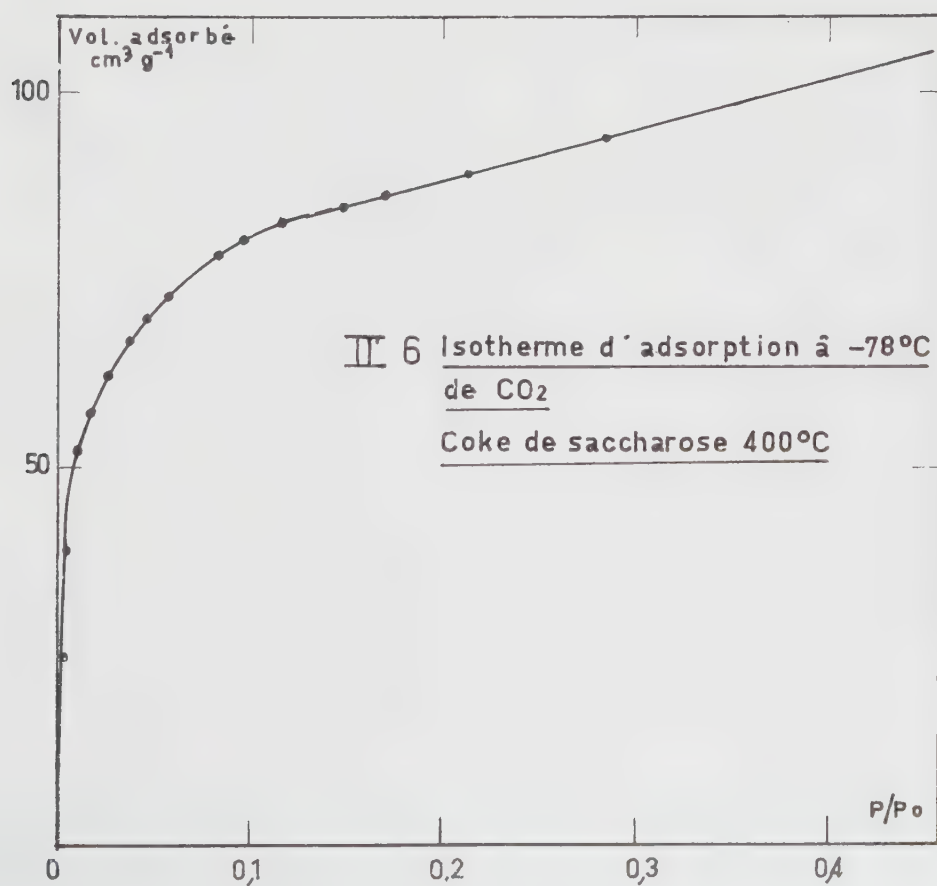
II4 Cinétique de l'adsorption du benzène  
sur un coke de saccharose 400°C

Température 30°C

Pression relative : 0,957



III 5 Adsorption de  $C_6H_6$  à  $30^\circ C$ . Coke de saccharose  $400^\circ C$ . Granulométrie  $10\mu$



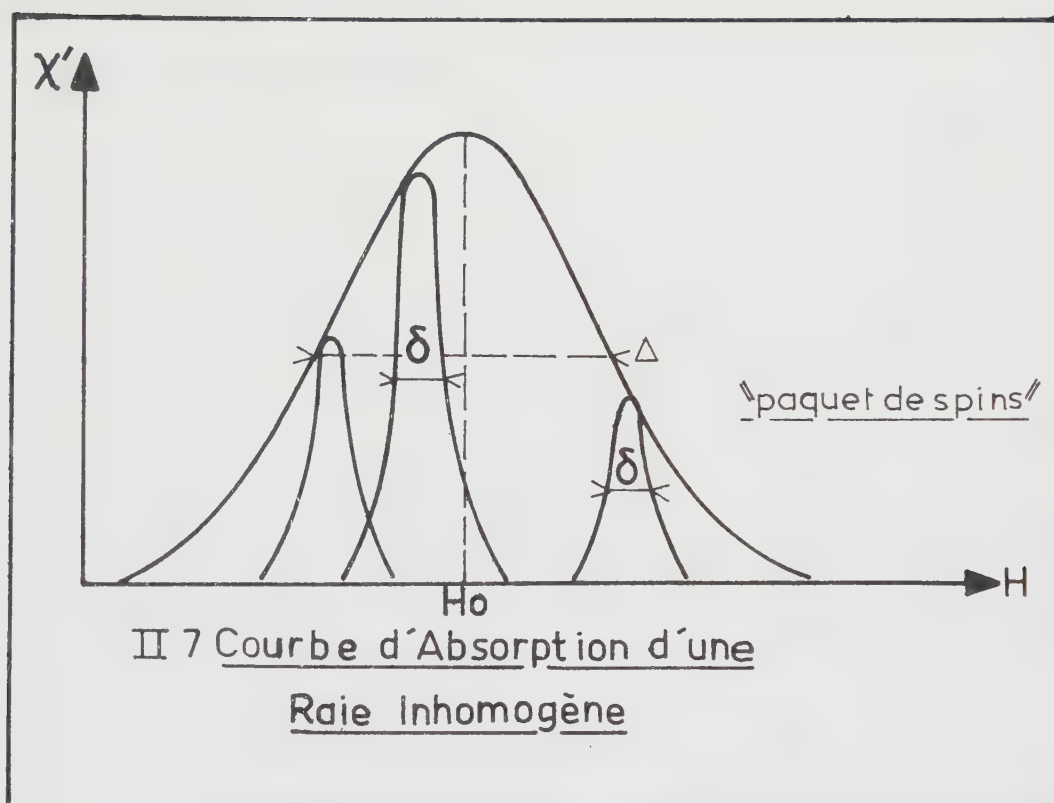
L'étude de la résonance paramagnétique électronique du GFEC 400 a été faite au laboratoire par G. Alquié (1967) dans un champ magnétique continu de 3300 gauss.

La courbe de saturation de la RPE ne suivant pas, pour les fortes puissances, les équations classiques de Bloch, l'hypothèse de l'inhomogénéité de la raie a été avancée et vérifiée. Ce modèle suppose que la raie est en fait composée de "paquets de spins" pratiquement indépendants les uns des autres. Pour chaque paquet, on peut définir un temps de relaxation spin-réseau  $t_1$  dû aux interactions directes entre les spins du paquet et le réseau et un temps de relaxation spin-spin  $t_2$  dû aux interactions entre les spins du paquet. Ce temps de relaxation spin-spin  $t_2$  est égal à un coefficient près à la largeur de raie  $\delta$  du paquet de spins. Chaque paquet de spins est donc un système pratiquement indépendant, homogène, qui obéit individuellement aux équations de Bloch. On suppose que tous les paquets de spins ont le même  $t_1$  et le même  $t_2$ . La distribution des fréquences de résonance des différents paquets de spins, c'est-à-dire la distribution des champs locaux que "voient" les différents paquets de spins, est due à une cause étrangère au système de spins étudiés, par exemple au champ créé par des spins de nature différente, spins nucléaires voisins... La fonction de forme de la raie observée est le produit de convolution de la fonction de forme de la distribution des champs locaux par celle de la raie individuelle du paquet de spins.

La comparaison des résultats expérimentaux avec des abaques théoriques permettent de déduire que chaque paquet de spins a une raie de forme lorentzienne, que la distribution des champs locaux est de forme gaussienne. Les paramètres de relaxation sont déterminés par ajustement des courbes théoriques et expérimentales.

On trouve ainsi à la température ambiante :

|                                                |           |                                      |
|------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------|
| Largeur observée entre points de pente maximum | $\Delta'$ | = 4,4 gauss                          |
| Largeur du paquet de spins à mi-hauteur        | $\delta$  | = 1,69 gauss                         |
| Temps de relaxation spin-réseau                | $t_1$     | = $3.7.10^{-6}$ s.                   |
| Temps de relaxation spin-spin                  | $t_2$     | = $0,48.10^{-7}$ s.                  |
| Facteur d'inhomogénéité                        | $a$       | = 0,3                                |
| Nombre de spins électroniques                  | $N$       | = $6.10^{19}$ spins/g<br>de carbone. |



### C - Coke de Faulquemont

Ce coke nous a été fourni par le Centre d'Etudes et de Recherches des charbonnages de France. C'est un coke de charbon naturel extrait d'une mine de Faulquemont (Moselle) carbonisé à 500°C. Nous le désignons sous le sigle F 500.

De par son origine naturelle, de nombreuses impuretés sont détectées par analyse chimique. Son taux de cendres est de 7,7%.

Sa composition est en % = Carbone 80%; hydrogène 3,3%; oxygène 6%, eau 1%.

Parmi les composants des cendres, on trouve le fer sous forme d'oxyde en quantité importante, de l'ordre de 1 à 2%.

Sa surface spécifique est de l'ordre de 200 m<sup>2</sup>/g avec une vitesse d'adsorption relativement lente, ce qui ne permet pas de tracer les isothermes, du moins pour le coke broyé et tamisé inférieurement à 100 µ. Les résultats de nos expériences de résonance magnétique nucléaire nous permettent cependant d'affirmer que ses propriétés d'adsorption doivent être semblables à celle du GFEC 400 < 100 µ.

La résonance paramagnétique électronique du F 500 a été étudiée par plusieurs chercheurs (Théobald 1962, Fourrier 1965, Conard 1965) mais les résultats varient d'un charbon à l'autre, selon son origine, la façon dont il a été dégazé, sa composition.

Une étude sommaire, d'après la méthode d'Alquié, de la courbe de saturation du Faulquemont 500 que nous avons utilisé permet de lui attribuer les caractéristiques suivantes à la température ambiante :

|                                                |                                        |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Largeur observée entre points de pente maximum | $\Delta' = 4,7 \text{ Gs}$             |
| Largeur du paquet de spins à mi-hauteur        | $\delta \sim 0,3 \text{ Gs}$           |
| Temps de relaxation spin-réseau                | $t_1 \sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$   |
| Temps de relaxation spin-spin                  | $t_2 \sim 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ |
| Facteur d'inhomogénéité                        | $a \sim 0,08$                          |
| Nombre de spins électroniques                  | $N = 3 \cdot 10^9 \text{ spin/g}$      |

## PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nos études ont essentiellement porté sur du benzène adsorbé sur les différents charbons.

La préparation des échantillons consistait donc à mettre en contact adsorbat et adsorbant après les avoir débarrassés de l'air, de l'oxygène surtout et de l'eau qu'ils avaient pu dissoudre ou adsorber. Pour nos études, nous voulions connaître dans chaque cas la concentration en liquide ou gaz, c'est-à-dire le rapport masse d'adsorbat sur masse d'adsorbant et définir ainsi l'échantillon par le rapport B/C (benzène/charbon).

Les tubes porte-échantillons ont des diamètres extérieurs déterminés par l'appareillage : p. ex. 16 mm. pour une étude au spectromètre de résonance magnétique à température ambiante, 10 mm. pour le même spectromètre à température variable, 5 mm. pour le spectromètre à double résonance. La plupart des échantillons ont été scellés de façon à être conservés, ce qui était nécessaire pour les études d'évolution dans le temps.

### A - Préparation de l'adsorbat

Excellent solvant des graisses, des caoutchoucs, de nombreuses précautions sont nécessaires lors de sa manipulation. En effet, en résonance magnétique nucléaire, on observe facilement le spectre des impuretés dissoutes (graisse des robinets à vide, caoutchouc des valves...) et ces spectres peuvent même dans certaines conditions masquer complètement celui du liquide étudié. Nous avons donc utilisé soit des vannes de pyrex type Torion avec joint de teflon, soit des vannes métalliques Zivy et joints de Viton, insolubles dans les solvants habituels.

La mesure du temps de relaxation spin-réseau des protons du liquide a été utilisée comme test de la pureté du liquide : en effet l'oxygène de l'air dissous a pour effet de raccourcir  $T_1$ . Nous nous sommes donc efforcés de l'éliminer soit en faisant barboter pendant quelques heures de l'azote U desséché, soit par gels et pompes successifs. Les résultats de ces deux techniques sont équivalents, la première ayant un rendement plus élevé.

Nous n'avons pas obtenu pour le benzène les plus grandes valeurs possibles de  $T_1$  (benzène : 7 secondes au lieu de 18) mais le peu d'oxygène restant ne nous a pas gênés dans nos mesures. Les manipulations relativement prolongées que nous étions obligés de faire en boîte à gants sous courant d'azote auraient de toute façon introduit des quantités équivalentes d'oxygène dans les liquides.

Le benzène Merck utilisé a une pureté de 99,5%.

#### B - Préparation des adsorbants

Les charbons sont de leur côté dégazés par pompage primaire ou secondaire à 200° pendant 12 heures pour les GFEC 400 et F 500, à 350° pendant trois jours pour le N.C. Dans toutes nos mesures, les résultats se sont trouvés indépendants de la nature du vide primaire ou secondaire utilisé.

#### C - Préparation des échantillons

Deux techniques ont été mises au point selon que l'échantillon devait contenir une grande proportion d'adsorbat et être conservé, ou en contenir peu et ne pas être conservé.

Dans le premier cas, les tubes vides et pesés, le charbon et le liquide dégazés sont introduits dans une boîte à gants sous balayage d'azote U desséché, et le mélange charbon + liquide est fait dans le tube à l'aide d'une pipette graduée. Les masses de charbon et de liquide sont vérifiées par pesées puis les tubes sont scellés au chalumeau.

Pour le benzène cette technique a été utilisée pour le GFEC 400 pour  $0,23 < B/C < 1$ .

Dans le deuxième cas, le charbon dans son tube, fermé par une vanne et pesé, est mis, dans les conditions d'expériences de RMN ou de polarisation dynamique, en contact avec du benzène dégazé contenu dans un capillaire. Dans ce cas, c'est de la vapeur qui s'adsorbe, du moins tant que le transfert se fait, les deux récipients étant à la même température. Pour de plus fortes concentrations en benzène il est nécessaire de chauffer le récipient de benzène et celui-ci se condense sur le charbon.

La concentration en benzène est mesurée par la baisse du niveau de liquide dans le capillaire mais la précision par cette seule mesure est assez mauvaise et quelques vérifications par pesée ont été nécessaires.

Un avantage de cette méthode de préparation était d'obtenir de très faibles concentrations (beaucoup moins que la couche monomoléculaire théorique) ce qui était impossible à l'aide d'une pipette comme dans le premier cas; un autre avantage était, dans les expériences de double résonance, de n'avoir pas à sortir et mettre un tube en place dans la cavité. En effet, le coefficient de surtension de celle-ci, qui conditionne la valeur du champ tournant d'hyperfréquence et la sensibilité du spectromètre de RPE, dépend fortement de la position et de l'orientation de la bobine de résonance nucléaire qui se trouve au centre. Cette bobine ayant un support de teflon relativement souple se déforme lors de l'introduction de l'échantillon et les mesures ne sont plus reproductibles.

Par contre cette technique ne permet pas de conserver les échantillons et à chaque nouvelle expérience il faut en préparer un nouveau.

Les deux techniques sont équivalentes et nous n'avons observé aucune différence entre les échantillons préparés selon l'une ou l'autre, exception faite des rapports B/C.

## CHAPITRE III

### APPAREILLAGE

Les expériences de résonance magnétique nécessitent l'application à l'échantillon étudié, de deux champs orthogonaux, l'un continu ou légèrement modulé  $H_0$ , l'autre tournant  $H_1$  à la radiofréquence  $\omega = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$  (où  $\gamma$  est le rapport gyro-magnétique du moment magnétique étudié) perpendiculaire à  $H_0$ .

Dans le cas des enregistrements classiques, dans les conditions de passage lent de Bloch,  $H_1$  est faible (non saturation) et la modulation de  $H_0$  est sinusoïdale de basse fréquence, de faible amplitude (20 à 200 Hz),  $H_0$  variant lui-même linéairement et lentement de part et d'autre de la résonance.

Dans le cas du passage adiabatique, le champ tournant  $H_1$  est intense afin d'obtenir le régime de saturation complète, et le champ  $H$  passe de  $+H_0 - \Delta H$  à  $H_0 + \Delta H$  selon la condition imposée par la théorie du passage adiabatique.

$$\frac{1}{H_1} \cdot \frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1$$

Dans le cas des échos de spins, le champ  $H_0$  est fixe et on applique le champ  $H_1$  de radiofréquence sous forme d'impulsions étroites et intenses, de largeur  $\tau$  telle que  $\gamma H_1 \tau$  soit égal à l'angle (exprimé en radians) dont on veut faire tourner le moment magnétique :  $\frac{\pi}{2}$  pour l'amener à être perpendiculaire à  $H_0$ ,  $\pi$  pour le retourner complètement.

Enfin dans le cas d'expériences de polarisation dynamique, l'échantillon est irradié à deux fréquences, l'une correspondant à la résonance électronique (9.000 MHz à 3.000 gauss) que l'on sature, l'autre correspondant à la résonance nucléaire (14 MHz pour le proton dans le même champ de 3.000 gauss) que l'on observe.

Dans tous les cas, le champ directeur est produit par un électro-aimant Varian, muni d'une "dent de scie" qui permet, si nécessaire, de faire une exploration linéaire en  $H_0$ .

## Mesure des temps de relaxation nucléaires

### I - Temps de relaxation spin-spin

Le temps de relaxation spin-spin ou transversal  $T_2$  peut être défini comme le temps de cohérence des spins entre eux. Aussi peut-on en avoir une mesure, soit par le temps de décroissance d'une composante transversale du moment magnétique global de l'échantillon (composante créée par le basculement du moment magnétique dans le plan perpendiculaire au champ magnétique directeur après une impulsion de radiofréquence), comme dans un spectromètre à échos de spins, soit par la largeur de la raie de résonance magnétique  $\Delta H = \frac{1}{\gamma} \Delta \omega$ , proportionnelle à un coefficient numérique près, à  $\frac{1}{T_2}$ , le facteur numérique dépendant de la forme de la raie.

Selon les valeurs du  $T_2$  à mesurer, on utilise l'une ou l'autre des techniques. En effet pour les  $T_2$  longs, les largeurs des raies de résonance sont faibles et la plupart du temps masquées par l'inhomogénéité du champ directeur. Dans ce cas, seule la technique d'échos de spins permet une mesure du vrai  $T_2$ . Par contre pour des raies larges et les  $T_2$  faibles, le spectromètre à impulsions est de peu d'utilité.

### A - Spectromètre à impulsions.

Le spectromètre a été construit par la Société Brücker. Il fournit des impulsions de radiofréquence (15MHz) soit uniques soit sous forme de trains d'impulsions. Ces impulsions sont cohérentes en phase et dans le cas d'une suite dite de Carr-Purcell (1954), c'est-à-dire d'une impulsion de  $90^\circ$  à  $t=\tau$ , suivie d'impulsions de  $180^\circ$  aux temps  $(2n+1)\tau$  on peut introduire un déphasage de  $\frac{\pi}{2}$  entre les impulsions de  $180^\circ$  et celle de  $90^\circ$  (modification dite de Meiboom et Gill (1958)). Cette technique permet de mesurer des temps  $T_2$  longs, avec une grande précision, en augmentant le nombre d'échos sans multiplier les erreurs dues à un réglage non rigoureux des amplitudes et largeurs des impulsions.

Le champ tournant maximum créé dans la bobine est de 60 gauss : l'impulsion de  $90^\circ$  a donc une durée de 1  $\mu s$ . Le temps mort du récepteur après des impulsions est par contre de l'ordre de 10  $\mu s$ , ce qui ne per-

met pas la mesure de  $T_2$  inférieur à 30  $\mu$ s. La suite d'échos peut être soit photographiée à l'oscilloscope soit enregistrée sur papier après passage dans un intégrateur qui augmente le rapport signal/bruit : le caractère exponentiel ou non, de la décroissance de la suite peut donc être détecté et éventuellement, l'enveloppe de la courbe décomposée en ses différentes composantes.

## B - Spectromètre à large bande

C'est un spectromètre Varian de type classique de large bande à bobines croisées, fonctionnant de 2 à 16 MHz en 3 gammes.

Un générateur RF de fréquence et de niveau variables envoie dans les bobines émettrices un courant de RF qui produit un champ linéaire  $2 H_1$  sinusoïdal de RF équivalent classiquement à deux composantes de champ  $H_1$ , tournant en sens inverse.

Les bobines émettrices sont constituées par deux demi-bobines rectangulaires enroulées sur un support cylindrique creux dans lequel vient se loger l'échantillon.

L'amplitude maximum du champ tournant ainsi produit est de

1,5 gauss pour la gamme 2-4 MHz

1 gauss " " 4-8 MHz

0,2 gauss " " 8-16MHz

Perpendiculairement à ces bobines émettrices se trouve la bobine réceptrice constituée de quelques spires, qui recueille le signal induit par l'échantillon lors de la résonance.

Le couplage entre les bobines émettrice et réceptrice, déjà rendu faible par leur position relative, est modifié en phase et en amplitude par un système de "paddles" : un anneau résistif et une plaque selfique couplés aux deux bobines. On peut ainsi séparer la partie réelle en quadrature avec le champ excitateur  $H_1$  (absorption) de la partie purement imaginaire en phase avec  $H_1$  (dispersion) du signal de résonance magnétique nucléaire et se ramener à niveau de détection constant, indépendant de la puissance émise.

Le signal RF est ensuite amplifié et détecté dans la partie réception du spectromètre et selon les besoins de l'expérience est envoyé soit directement sur un oscilloscope, soit après détection synchrone sur un enregistreur graphique qui donne la dérivée de la raie de résonance et par suite la largeur de raie.

Des bobines de modulation parallèles aux pôles de l'électro-aimant et situées de part et d'autre de l'échantillon permettent de "balayer" le champ directeur  $H_0$  à l'aide d'un petit champ alternatif de basse fréquence (de 20 à 400 Hz).

Le spectromètre permet donc de faire varier les différentes conditions d'enregistrements : saturation (en faisant varier le  $H_1$ ), amplitude et fréquence de modulation, vitesse de passage... Dans le cas de temps de relaxation relativement courts, on peut réaliser les conditions de passage lent de Bloch et déterminer le  $T_2$  par l'inverse de la largeur de raie. Celle-ci est cependant toujours superposée à l'inhomogénéité du champ directeur (30 m Gauss pour un échantillon de diamètre 10mm et de hauteur 15mm). Dans le cas de raies fines, la largeur vraie est complètement masquée et cette méthode n'est pas valable. Cependant, le spectromètre nous a été fort utile même pour des raies fines, en effet en faisant varier les conditions d'enregistrement, on peut faire apparaître l'existence d'une ou de plusieurs raies, de largeur et de saturation différentes même lorsque la largeur apparente est celle de l'inhomogénéité du champ  $H_0$ . Ce fut souvent le cas dans nos échantillons.

Les raies de résonance de noyaux de liquides sont généralement de forme lorentzienne et obéissent aux équations de Bloch. On peut alors calculer  $T_2$  à partir de la distance  $\Delta H$  qui sépare les extremum de la dérivée par la formule

$$T_2 = \frac{1}{\gamma\sqrt{3}} \Delta H^{-1}$$

avec  $\gamma$ , rapport gyromagnétique du noyau envisagé, égal à  $2,67 \cdot 10^4$  pour le proton si  $\Delta H$  est exprimé en gauss.

Lorsque  $\Delta H$  mesuré est peu différent de l'inhomogénéité du champ  $H_0$  le  $T_2$  ainsi obtenu sera le  $T_2^*$  apparent.

Par la largeur de raie on peut mesurer sans trop d'erreur les  $T_2$  inférieurs à  $2 \cdot 10^{-4}$  secondes.

## II - Temps de relaxation spin-réseau

Cette mesure a été faite à l'aide du spectromètre Varian plus sensible que le spectromètre à impulsions.

Ce spectromètre pouvait être utilisé selon différentes méthodes.

### a) Saturation progressive

Cette méthode suppose que les équations de Bloch sont vérifiées. La précision des mesures dépend de la précision avec laquelle on connaît le champ tournant de radiofréquence. On obtient par cette méthode le produit  $T_1 T_2$  ou  $T_1 T_2^*$  et il est nécessaire de mesurer  $T_2$  ou  $T_2^*$  par ailleurs. Elle est donc valable pour des  $T_1$  assez courts  $10^{-5} \leq T_1 < 3 \cdot 10^{-2}$  s car pour ces valeurs, la précision sur la mesure de  $H_1$  est plus grande,  $T_2$  peut être mesuré par la largeur de raie et les conditions de passage lent de Bloch sont faciles à obtenir. On est cependant limité pour les  $T_1$  trop courts par le champ  $H_1$  nécessaire à une saturation importante. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, le spectromètre permet d'obtenir un champ tournant de 1,5 gauss à 2 MHz, 1 gauss à 8 MHz et seulement 0,2 gauss à 16 MHz.

### b) Méthode dite du M.

Cette méthode proposée par Hubbard (1957) nécessite également une forte puissance RF puisqu'on observe le signal de dispersion pure d'une raie fortement saturée et un bon étalonnage de la vitesse de passage sur la raie. Elle peut être utilisée entre  $10^{-2}$  et plusieurs secondes.

### c) Passage adiabatique

Les premières expériences de passage adiabatique faites au laboratoire, l'ont été à l'aide d'un balayage alternatif récurrent. Si on observe le signal de dispersion d'une raie fortement saturée, le signal détecté présente deux pics égaux et opposés lors des deux passages en sens inverse par la résonance lorsque la modulation est centrée sur cette valeur de résonance. Si on déplace le champ  $H_0$ , un des signaux diminue, s'annule puis s'inverse en se rapprochant de l'autre. La distance  $\Delta T_0$  entre les pics lors de l'annulation de l'un d'eux, permet de déterminer  $T_1$  à l'aide d'un graphique donnant

$$\frac{T_1}{P} = f\left[\frac{\Delta T_0}{P}\right] \text{ où } P \text{ est la période de modulation (Conger, 1952).}$$

Cette méthode permet de mesurer avec le spectromètre Varian et un générateur de balayage suffisamment basse fréquence des temps de relaxation longitudinale compris entre  $10^{-3}$  et plusieurs secondes (p. ex. il faut  $P = 20$  pour  $T_1 = 10$  s.)

Toutes ces méthodes se sont avérées inutilisables pour notre problème. En effet, elles supposent que la relaxation, c'est-à-dire le retour à l'équilibre du moment magnétique, est purement exponentielle et le temps de relaxation longitudinale unique. Or dans nos échantillons, nous avons presque toujours superposition de signaux de résonance de noyaux possédant des  $T_1$  différents et la décroissance de la composante longitudinale du moment magnétique après un retournement est le plus souvent l'enveloppe d'une somme d'exponentielles.

Les équations de Bloch ne sont plus valables pour le moment magnétique global et le zéro de la courbe de retour à l'équilibre est systématiquement déplacé.

Nous avons donc été amenés à mettre au point une technique qui permet de tracer entièrement cette courbe de retour à l'équilibre du moment magnétique après un retournement par passage adiabatique (Auvray, Estrade, 1964).

Pour ce faire, nous réglons le spectromètre Varian de façon à saturer la raie de résonance et à observer le signal de dispersion sur un oscilloscope, en faisant varier le champ  $H_0$  de façon à respecter les conditions de passage adiabatique. Il s'agit de faire passer le champ directeur  $H_0$  d'une valeur par exemple bien inférieure à la résonance, à une valeur bien supérieure, ou inversement, en réalisant la double inégalité (cf. Annexe):

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1} \cdot \frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1$$

Avant le début du premier passage, loin de la résonance, le moment magnétique se trouve en équilibre dans sa position parallèle à  $H_0$ . Imposons un passage adiabatique qui va le placer, si le champ de radiofréquence est suffisamment intense pour entraîner tous les spins, dans la position antiparallèle à  $H_0$ . La durée du passage adiabatique  $\Delta t$  est d'après la condition ci-dessus faible devant tous les temps envisagés.

Nous avons donc à  $t = -\Delta t \sim 0$

$$\begin{cases} M_z = M_0 \\ M_x = M_y = 0 \end{cases}$$

$t = 0$   
fin du passage adiabatique

$$\begin{cases} M_z = -M_0 \\ M_x = M_y \end{cases}$$

$t$  quelconque

$$\begin{cases} M_z = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1}) \\ M_x = M_y = 0 \end{cases}$$

Pendant le premier passage adiabatique par la résonance  $M = M_0$ , on détecte un signal proportionnel à  $M_0$  puisque la grandeur du moment est une constante du mouvement adiabatique.

Si on refait à l'instant  $t$  un deuxième passage adiabatique, on va de nouveau détecter un signal lors du passage à la résonance, proportionnel à la grandeur du moment durant ce passage, c'est-à-dire à  $M_z(t)$ .

En répétant ce double passage plusieurs fois, pour différentes valeurs de  $t$ , et en superposant les images obtenues pour le 1er passage, on trace ainsi la courbe complète.

$$y(t) = k \cdot M_z(t) = kM_0 \cdot (1 - 2e^{-t/T_1})$$

à condition qu'on soit bien à chaque nouveau départ, en position d'équilibre, ce qui impose un intervalle de temps de plusieurs fois le  $T_1$  entre chaque double passage.

En fait, si l'échantillon étudié n'est pas homogène, c'est-à-dire contient des protons qui se relaxent avec des constantes de temps différentes, par exemple si on peut définir  $n$  phases, de populations relatives, réelles ou apparentes (Zimmerman, Brittin (1957)),  $P_i$ , et de temps de relaxation, réels ou apparents  $T_{1i}$ , la courbe tracée par la technique précédente, aura pour équation :

$$y(t) = k \sum_{i=1}^n M_{zi}(t) = k \sum_{i=1}^n P_i M_0 (1 - 2e^{-t/T_{1i}})$$

avec  $\sum_{i=1}^n P_i = 1$  et  $M_0$  moment magnétique total de l'ensemble des noyaux.

On peut encore écrire  $y$  sous la forme :

$$y(t) = kM_0 (1 - 2 \sum_{i=1}^n P_i e^{-t/T_{1i}})$$

Si on trace  $y(0)-y(t)$  sur papier semi-logarithmique, on fait apparaître la somme d'exponentielles

$$\sum_{i=1}^n P_i e^{-t/T_{1i}}$$

qu'on peut décomposer en ses éléments (Zimmerman, Holmes, Lasater (1956)). (fig. III.1)

Dans le cas  $n = 2$ , si  $T_{1\ell} > T_{1c}$ , au bout d'un temps égal à plusieurs fois  $T_{1c}$ ,  $y(0)-y(t)$  est purement exponentiel et d'équation  $P_{\ell} e^{-t/T_{1\ell}}$ . On détermine ainsi  $P_{\ell}$  et  $T_{1\ell}$ . En soustrayant point par point cette droite (2) de la courbe (1)  $y(0)-y(t)$ , on obtient la deuxième droite (3) d'équation  $P_c e^{-t/T_{1c}}$ , d'où  $P_c$  et  $T_{1c}$ .

Une décomposition identique peut être utilisée dans le cas de la courbe de décroissance des échos de spins où on a directement

$$Z(t) = \sum_{i=1}^n K M_0 P_i e^{-t/T_{2i}}.$$

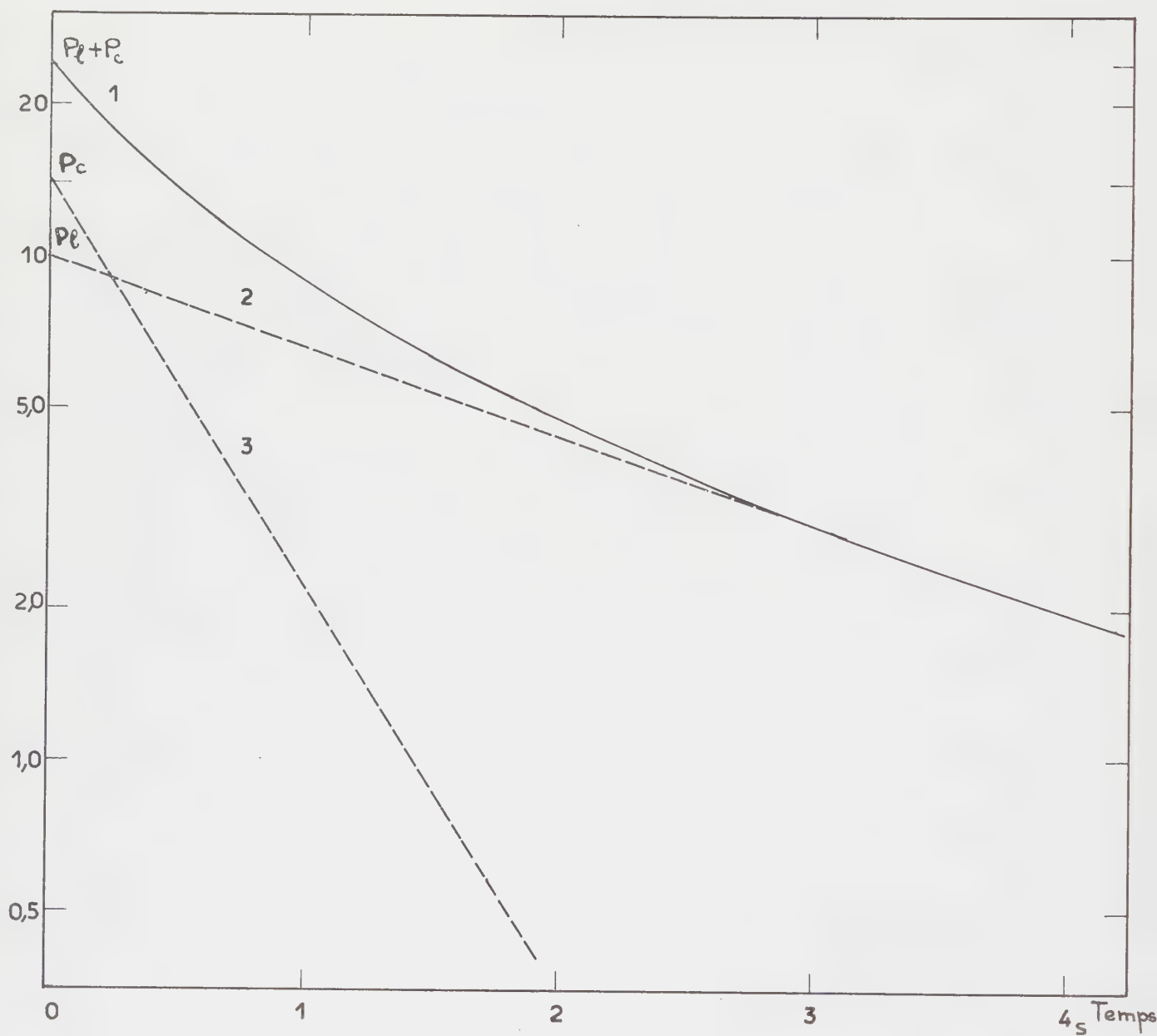
La précision avec laquelle on peut obtenir les différentes composantes est cependant assez faible et la décomposition est impossible si

$$n > 3, P_i < 10\% \text{ et } \frac{T_{1i}}{T_{1j}} > 20 \text{ ou } \frac{T_{1i}}{T_{1j}} < 2$$

#### A - Générateur de balayage pour passage adiabatique

Pour provoquer un passage adiabatique par une variation brutale du champ directeur, contrairement à la plupart des auteurs, nous avons préféré une variation linéaire du champ  $H$  à une variation sinusoïdale (Auvray, Estrade-Szwarckopf, 1964) (fig. III.2).

En effet dans ce dernier cas, la vitesse de variation du champ  $\frac{dH}{dt}$  autour de la résonance dépend de la fréquence de récurrence et de la position de  $H_0$  par rapport à l'axe de la sinusoïde et la condition précédente peut ne pas être toujours vérifiée.



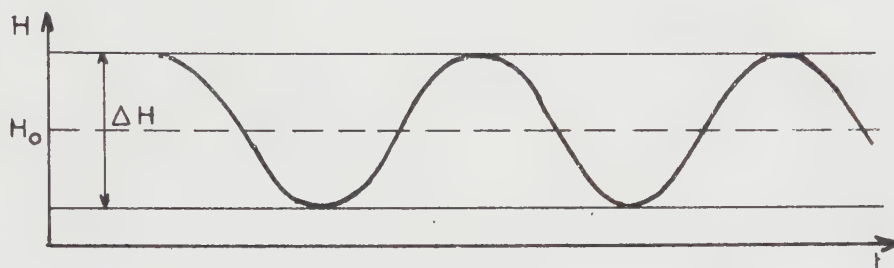
- 1\_ Courbe expérimentale
- 2\_ Asymptote de 1 de pente  $T_{1L}$
- 3\_ (1)-(2) de pente  $T_{1C}$

$$T_{1L} = 2,6 \text{ s}$$

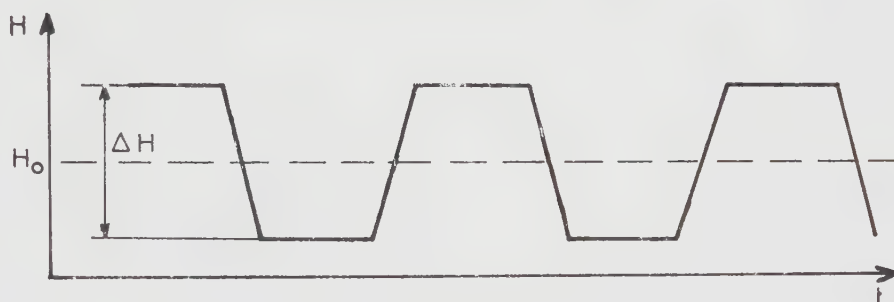
$$T_{1C} = 550 \text{ ms}$$

### III1 Décomposition d'une Somme de Deux Exponentielles

Par contre, dans le cas d'une variation linéaire ou trapézoïdale pour deux passages successifs,  $\frac{dH}{dt}$  ne dépend pas du "centrage" préalable de  $H_0$  ni de la fréquence de récurrence mais uniquement de la pente choisie pour les côtés du trapèze:



1- Cas sinusoïdal



2- Cas trapézoïdal

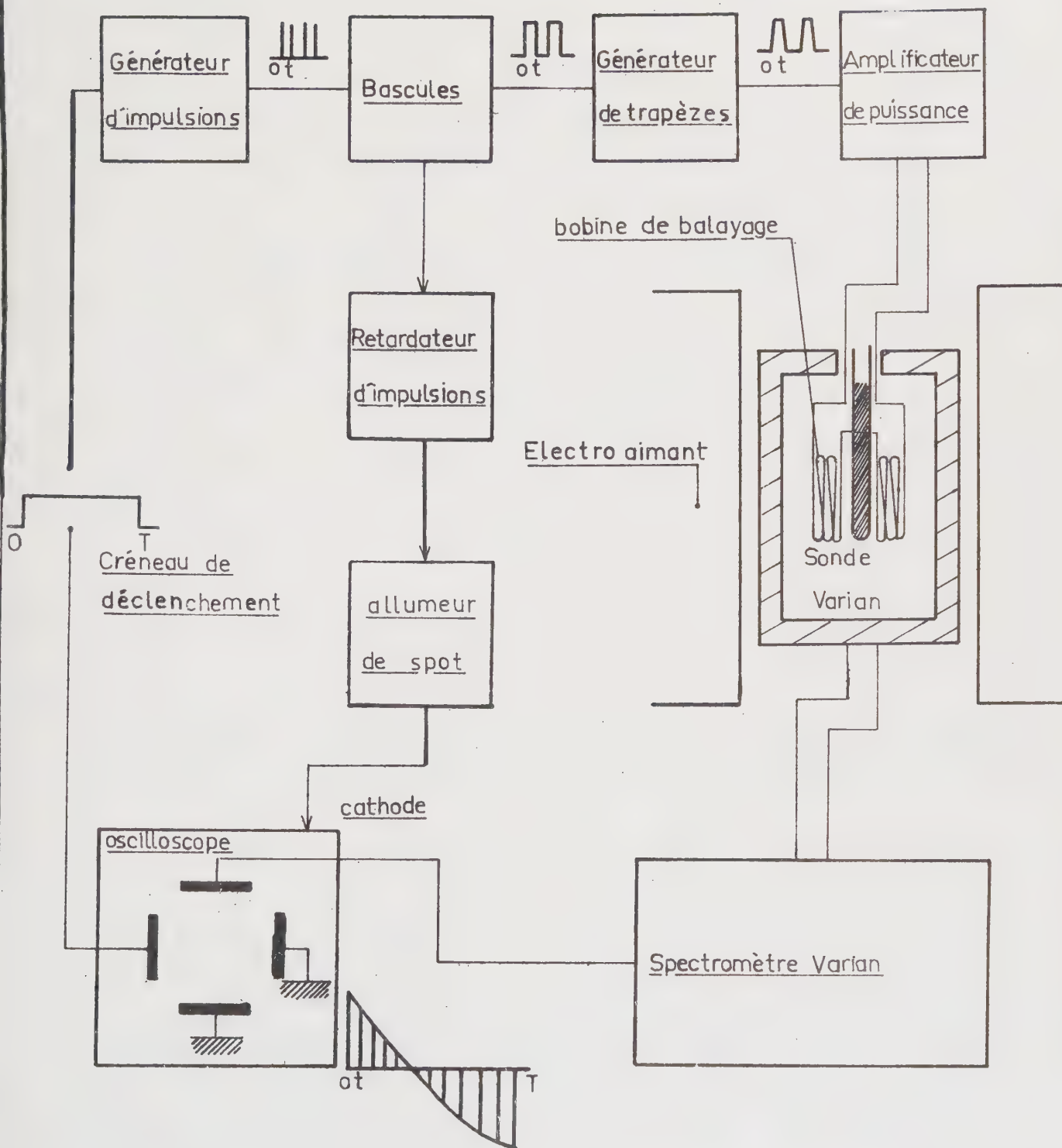
### III2 Variation de H pour plusieurs passages successifs par la résonance

Pour réaliser ce balayage (cf. schéma N° 1), nous partons d'un générateur d'impulsions de fréquence variable suivi de deux bascules bistables à la sortie desquelles nous avons des créneaux de largeur variable. Ces créneaux sont ensuite modifiés en trapèzes dont les côtés ont des pentes variables à la montée et à la descente indépendamment, puis amplifiés dans un amplificateur de puissance qui permet d'envoyer dans les bobines de modulation un courant maximum de 500 m A. On peut ainsi créer un champ continu de 30 gauss au niveau de l'échantillon. (Auvray.1964).

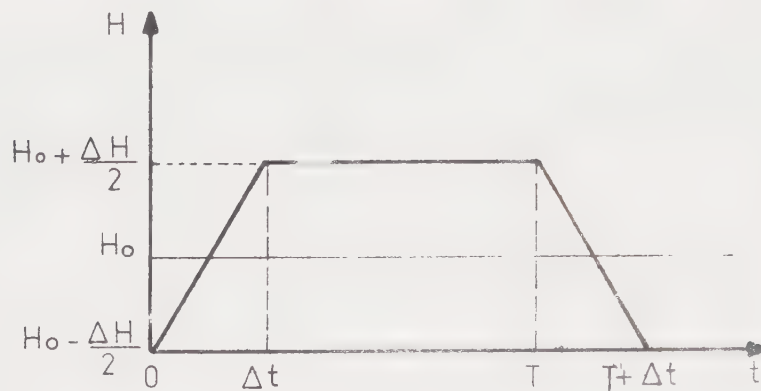
Un commutateur au niveau des bascules permet d'avoir soit une série de trapèzes le système marchant en régime récurrent indépendant de toute commande extérieure, soit un seul trapèze. Dans ce cas, c'est un créneau de tension délivré par l'oscilloscope et synchrone à sa base de temps dont le front de montée fait démarrer le trapèze (tous les doubles passages adiabatiques produits de cette manière se traduiront sur l'oscilloscope par des doubles signaux de résonance dont les premiers seront à la même position sur l'écran) et dont le front de descente remet en position de départ les bascules bistables (fig. III.3).

Nous disposons ainsi dans la sonde d'une modulation convenable du champ directeur. On peut obtenir de manière continue une variation de  $H_0$  de 0 à 30 gauss, le temps  $\Delta t$  de montée et de descente du champ variant de 50  $\mu s$  à 100 ms en 4 gammes et la durée  $T$  du trapèze de 1 ms à 40 s en 7 gammes.

On peut donc réaliser les conditions de passage adiabatique en faisant varier le champ tournant de radio-fréquence  $H_1$ , la variation du champ directeur  $\Delta H$ , le temps de variation  $\Delta t$  (et par suite  $\frac{\Delta H}{\Delta t}$ , la vitesse de variation) indépendamment du temps séparant les deux passages consécutifs par la résonance (fig. III.4).



III3 Schéma de l'Appareil pour Passage Adiabatique



#### III 4 Modulation Trapézoïdale du Champ Directeur

A 8 MHz, où le champ tournant maximum disponible est de 1 gauss, on peut en respectant toutes les conditions de passage adiabatique, mesurer des  $T_1$  plus longs que 5 ms.

#### B - Amélioration du rapport signal sur bruit

Dans le cas où  $T_1$  observé est relativement court ( $< 50$  ms), il a été possible d'obtenir une amélioration du rapport signal/bruit et par suite de la précision de la mesure en utilisant un intégrateur.

Cet intégrateur (Box-car integrator CW1 de Princeton Applied Research) fonctionne sur le principe suivant :

Un signal répétitif superposé à du bruit est analysé, après amplification, par une "porte", étroite par rapport aux détails du signal, qu'on déplace lentement à l'aide d'une dent de scie. A chaque passage du signal, l'information s'accumule et se moyenne à travers une constante de temps, ce qui augmente le rapport signal (synchrone à la modulation) sur bruit (aléatoire). Si le déplacement de la porte d'exploration est relativement lent par rapport au taux de répétition du signal, chaque "point" du signal sera analysé de nombreuses fois et le rapport signal/bruit notablement amélioré.

Pour utiliser cet intégrateur lors de passages adiabatiques, l'oscilloscope est placé en position récurrente : sa base de temps déclenche le passage adiabatique à chaque départ du spot sur l'écran, par exemple toutes les 100 ms. Le front de montée du créneau de l'oscilloscope, synchrone à sa base de temps, dérivé et redressé, déclenche l'ouverture de la porte d'exploration dont la position par rapport au signal est déplacée par une dent de scie relativement lente. Cette dent de scie commande également le déplacement horizontal d'un enregistreur X Y, dont l'entrée Y reçoit le signal de sortie de l'intégrateur.

Pour tracer la courbe entière de retour à l'équilibre, on opère comme précédemment à l'oscilloscope, en superposant les courbes de résonance lors de 2 passages consécutifs, les premiers étant superposés et les deuxièmes régulièrement déplacés dans le temps.

L'amélioration du rapport signal/bruit est de 2 à 10, par exemple, dans les conditions suivantes et pour un temps de relaxation  $T_1$  de l'ordre de 10 ms, les signaux de résonance ayant une largeur de 5 ms :

|                                   |                        |
|-----------------------------------|------------------------|
| largeur de la porte d'exploration | 10 $\mu$ s             |
| temps exploré                     | 60 ms ( $\sim 6 T_1$ ) |
| durée de l'exploration            | 10 mn                  |
| constante de temps                | 300 ms                 |

Le principe même de cette technique, la rend **impossible** à mettre en application pour des temps de relaxation relativement longs. En effet, pour obtenir le même gain sur le rapport signal/bruit avec un temps seulement 10 fois plus long ( $T_1 = 100$  ms) il faudrait une durée d'exploration de près de 2 heures, durée pendant laquelle la stabilité du spectromètre n'est pas suffisante.

Le  $T_1$  le plus long que nous ayons ainsi mesuré est de 50 ms.

### C - Eclairage de l'oscilloscope

Afin de ne pas voiler la pellicule photographique par les nombreux passages de la ligne de base, nous avons mis au point un dispositif permettant l'allumage du spot de l'oscilloscope uniquement lors des passages à la résonance, c'est-à-dire à la montée et à la descente du trapèze. Ce dispositif est un générateur d'impulsions HF (200 KHz de fréquence) déclenchées par le générateur d'impulsions (1), qui attaque à travers une capacité la cathode de l'oscilloscope.

Nous pouvons régler la largeur de l'illumination selon la largeur de la raie de résonance et choisir d'éclairer un seul ou les 2 passages par la résonance.

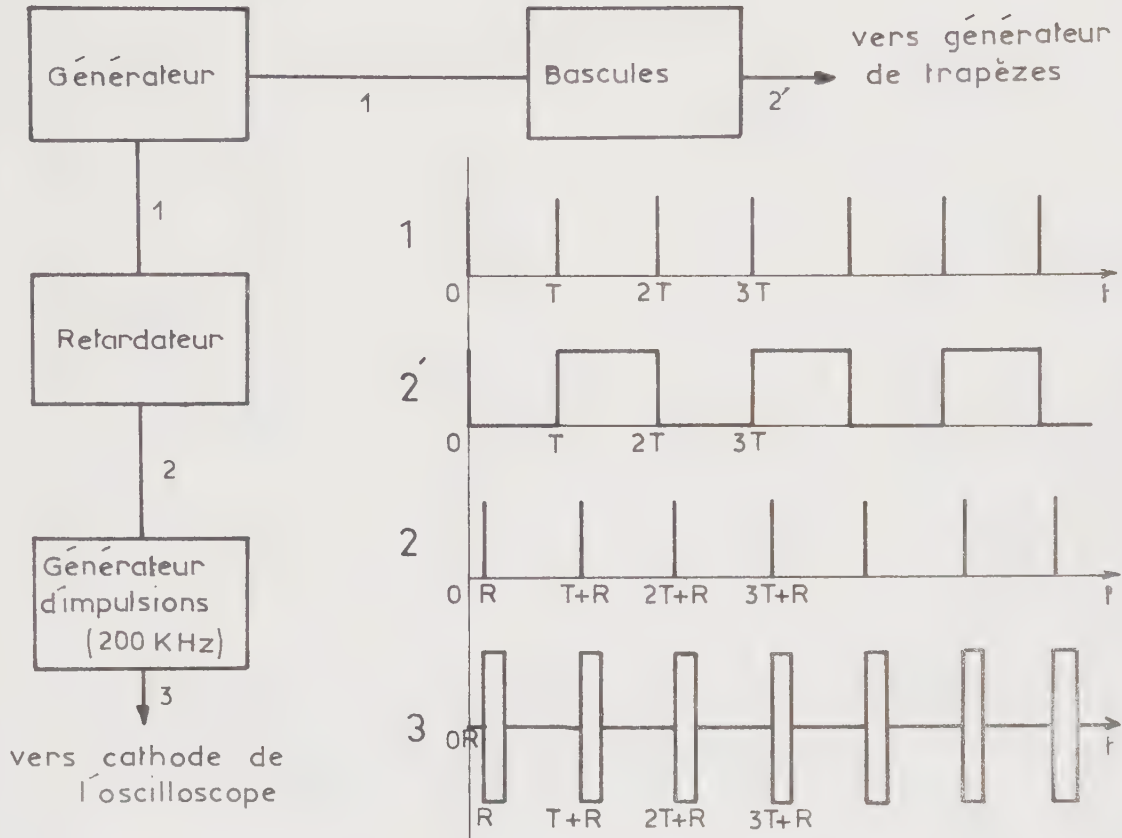
Les impulsions délivrées par (1) se produisent bien aux mêmes instants que la montée ou la descente du courant parcourant les bobines. Le champ  $\Delta H$  par contre, présente un léger retard par rapport au courant et de ce fait, les raies de résonance ne se trouvent pas toujours synchrones avec les impulsions d'éclairage. Un retardateur a donc été construit qui délivre des impulsions retardées par rapport au générateur principal et qui permet de centrer l'illumination sur la raie de résonance (fig. III.5)

### III - POLARISATION DYNAMIQUE

Les expériences de polarisation dynamique ont été faites sur un spectromètre pour double résonance monté au laboratoire.

Ce spectromètre permet d'observer simultanément, dans un champ directeur de l'ordre de 3300 gauss, la résonance magnétique nucléaire 14 MHz pour les protons et la résonance paramagnétique électronique (9000 MHz) dans un même échantillon.

Il comprend donc deux parties pratiquement indépendantes : une partie relative à la RMN, l'autre relative à la RPE, seule la cellule de mesure leur étant commune : c'est une cavité hyperfréquence au centre de laquelle on place la bobine de RMN qui contient l'échantillon.



### III5 Système d'éclairage de l'oscilloscope

A - Spectromètre de R.P.E. - bande X

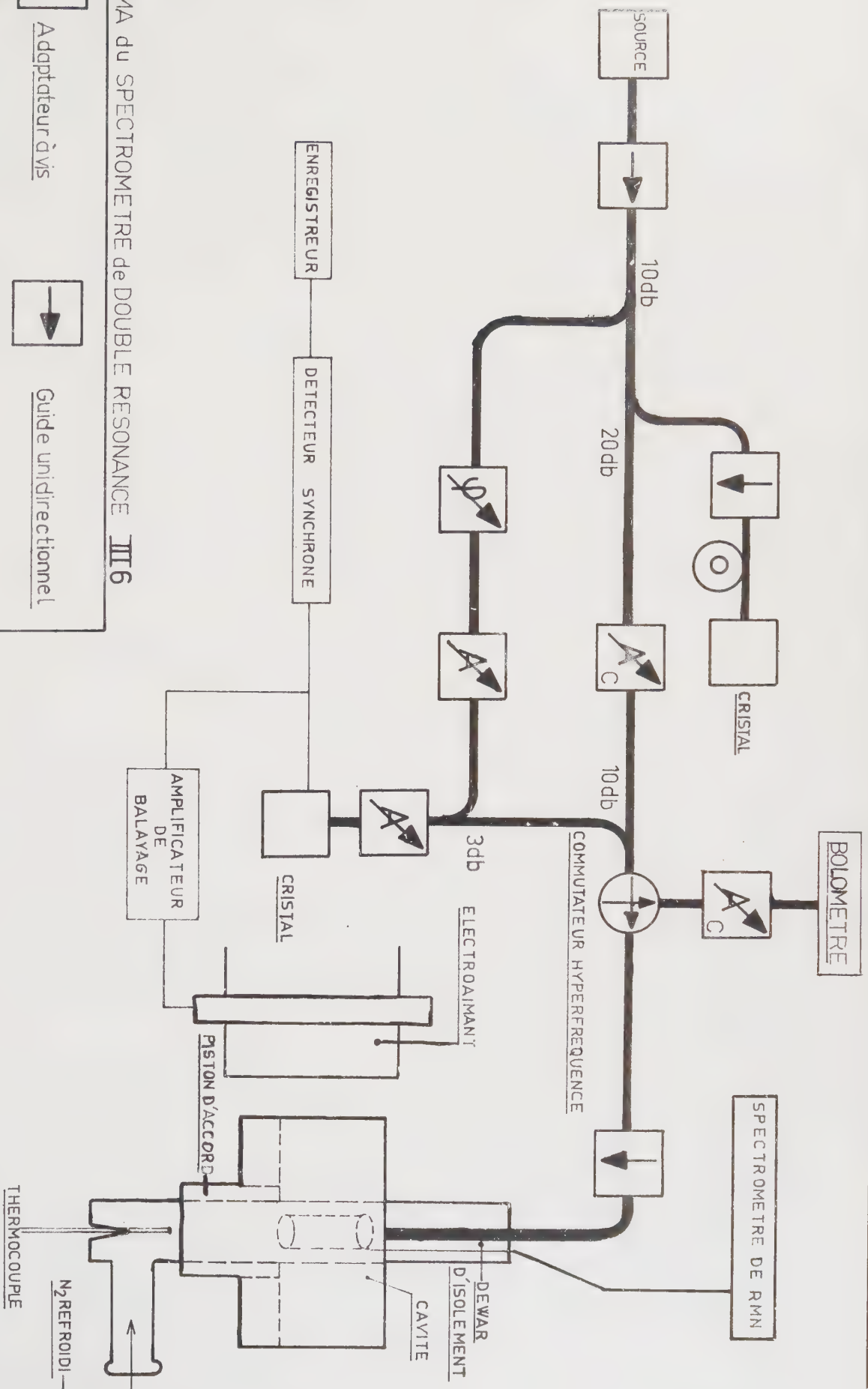
C'est un spectromètre relativement classique fonctionnant en réflexion (A.P. Legrand. Thèse de Doctorat 1968) (fig. III 6). La cavité de résonance hyperfréquence reste complètement couplée au guide d'onde d'amenée de la puissance et la polarisation du cristal détecteur est obtenue en prélevant une partie constante de la puissance émise par le klystron. Ce montage présente deux avantages :

1 - la polarisation du cristal est indépendante de la puissance qui arrive sur la cavité et par suite le cristal détecte toujours dans les mêmes conditions.

2 - un déphaseur placé sur le circuit de polarisation permet d'en faire varier la phase et par suite de détecter la partie du signal de résonance en phase avec la puissance incidente (signal de dispersion) ou la partie en quadrature de phase (signal d'absorption). Ce spectromètre permet donc de tracer les courbes de saturation des raies électroniques. Le klystron utilisé est un klystron Varian type VA 508 à fréquence fixe qui délivre une puissance de 1,5 W.

L'utilisation de ce klystron à fréquence fixe impose une cavité de résonance accordable. La cavité est cylindrique, et accordable par le déplacement du piston. Elle est en laiton argenté et doré et percée d'un trou de 15 mm, de part en part le long de son axe qui permet l'introduction du tube de quartz à double paroi qui isole la cavité du gaz de refroidissement ou de réchauffement de l'échantillon. Elle fonctionne sur le mode  $TE_{011}$ , le champ magnétique étant maximum au centre et parallèle à l'axe, et le champ électrique minimum à cet endroit : les fils conducteurs de la bobine du spectromètre de résonance magnétique nucléaire ne coupe donc pas de lignes de champ électrique et par suite le fonctionnement de la cavité hyperfréquence est peu modifiée par son introduction. Le coefficient de surtension de la cavité, contenant le tube d'isolement, la bobine de R.M.N. et un échantillon, est de 1500 en charge.

# SCHEMA du SPECTROMETRE de DOUBLE RESONANCE III 6



Adaptateur à vis  
Attenuateur  
Dephaseur



Guide unidirectionnel  
Ondemetre  
Attenuateur calibré

Le montage hyperfréquence utilisé, introduit une perte de puissance assez importante : environ la moitié de la puissance émise, 780 mw, est disponible au niveau de la cavité. Cette puissance crée un champ tournant de 1 gauss environ dans l'échantillon, suffisant pour obtenir un facteur de saturation de 4 dans le coke de saccharose GFEC 400. Une courbe de saturation de la raie R.P.E. de ce coke permet par comparaison avec les résultats de Alquié (1967) de déterminer le  $H_1$  créé dans l'échantillon en fonction de la puissance incidente P, du coefficient de surtension de la cavité Q et du coefficient de couplage  $\alpha$

$$H_1^2 = k P Q \frac{4 \alpha}{(1+\alpha)^2}$$

k étant un coefficient numérique constant dû à la géométrie du dispositif. Dans les expériences de polarisation dynamique ou de R.P.E. on utilise un couplage de 1. Pour connaître  $H_1$ , il faut donc mesurer Q. Dans la plupart de nos expériences nous avons trouvé

$$H_1^2 = 1,58 P, \quad H_1 \text{ exprimé en gauss et } P \text{ en watts.}$$

## B - Spectromètres de résonance nucléaire

Deux types de spectromètres ont été utilisés (Legrand.1968),

a) pour des raies fines, un détecteur du type "pont". Un générateur dont on règle la fréquence pour se ramener dans les conditions de résonance dans le champ  $H_0$  voulu, délivre une tension de sortie réglable, ce qui permet de choisir le niveau de saturation minimum compatible avec la sensibilité. Le signal R.M.N. peut être amélioré à l'aide d'un détecteur synchrone en utilisant une faible modulation BF et une variation linéaire du champ directeur autour de la valeur de résonance.

b) pour des raies larges, une exploration trop grande en  $H_0$  modifie trop les spectres de résonance nucléaires polarisés. On utilise alors un spectromètre type autodyne à modulation de fréquence avec une exploration linéaire en fréquence. Là aussi, une détection synchrone permet d'améliorer le rapport signal/bruit. Ce spectromètre ne permet cependant pas d'enregistrer des raies trop fines sans déformation et les deux spectromètres ont été nécessaires.

Dans les deux cas on enregistre la raie de résonance nucléaire pour différentes valeurs de la puissance hyperfréquence, c'est-à-dire pour différentes valeurs du coefficient de saturation des spins électroniques.

On peut ainsi tracer les courbes  $\frac{I-I_0}{I_0} = f(H_1^2)$

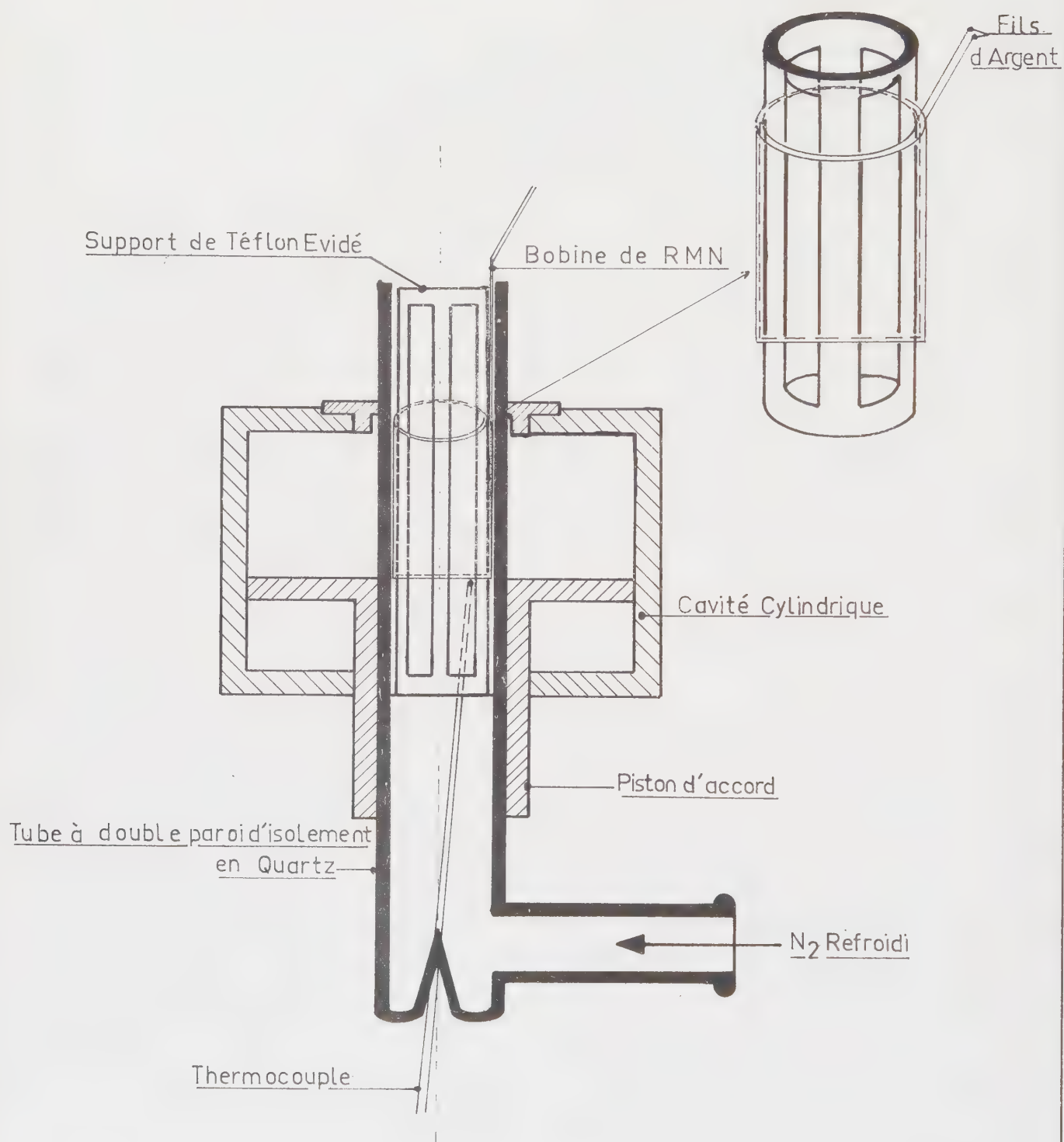
où  $I$  est l'intensité de la raie pour  $H_1^2$  et  $I_0$  celle pour  $H_1 = 0$ .

La bobine de résonance nucléaire qui sert aux deux spectromètres est du type de celle décrite par Mme Jacobowicz (1961), rectangulaire et plate, dont les fils supérieurs sont écartés circulairement pour permettre l'introduction d'un échantillon de diamètre 5 mm. Cette bobine est construite sur un mandrin de téflon évidé et placée à l'intérieur du tube de quartz d'isolement. Ainsi le gaz de refroidissement ou de réchauffement qui circule dans ce tube entre directement en contact avec le tube échantillon, pour l'amener à la température voulue (fig. III.7).

#### IV - DISPOSITIF PERMETTANT DE FAIRE VARIER LA TEMPERATURE

Dans toutes les expériences, le système de variation de la température est basé sur le même principe. L'échantillon est maintenu dans un tube d'isolement à double paroi, en quartz pour le spectromètre de double résonance, en pyrex pour les spectromètres de résonance magnétique nucléaire, et dans ce tube, circule de l'azote gazeux qu'on a amené à la température voulue. Ainsi l'échantillon seul a été refroidi ou réchauffé sans que la sonde de mesure soit modifiée. La température du gaz est mesurée à l'aide d'un thermocouple, logé le plus près possible de l'échantillon sans perturber le fonctionnement de la sonde (couplage entre les bobines croisées de Bloch ou cavité hyperfréquence). Si le débit de gaz est suffisamment important, on peut supposer que l'échantillon est à la même température au bout d'un certain temps. Des vérifications permettent de confirmer que la différence entre les deux températures n'excède pas 3°C.

La lecture de la force électromotrice aux bornes du thermocouple se fait sur un galvanomètre à cadre mobile dont le spot lumineux éclaire une cellule photo-électrique qui commande le système de régulation de température : le déplacement du spot entraîne une variation du courant de la



### III7 Cellule de Mesure Pour Polarisation Dynamique

cellule qui entraîne lui-même une variation du courant de chauffe du four. La température du gaz peut être ainsi stabilisée à mieux que  $1^{\circ}\text{C}$ .

On peut ainsi obtenir des températures comprises entre  $-195^{\circ}\text{C}$ . et  $+100^{\circ}\text{C}$ ., en faisant passer l'azote gazeux dans un serpentin en cuivre plongé dans de l'azote liquide puis dans le four de régulation pour les températures inférieures à la température ambiante, uniquement dans le four pour les températures supérieures.

## CHAPITRE IV

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié pour chaque système adsorbant-adsorbat l'influence de la concentration en adsorbat et de la température sur les temps de relaxation nucléaires de l'adsorbat et, là où cela était possible, sur les effets de polarisation dynamique.

Les mesures de largeurs de raies et de temps de relaxation spin-spin concernant le charbon actif de noix de coco et le GFEC 400 ont fait l'objet de la thèse de 3ème cycle de Melle H. Théveneau (1968).

Les résultats obtenus dépendent du système envisagé, de la structure de la surface d'interaction adsorbant-adsorbat, de la nature des centres électroniques présents dans l'adsorbant, de la forme de la surface accessible et de sa grandeur.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence une certaine similitude entre les coques de basse température (GFEC 400 et F 500) par opposition au charbon de noix de coco (N.C.).

Avant de présenter les résultats obtenus sur le benzène adsorbé, il semble nécessaire d'exposer les résultats connus et retrouvés sur la RMN du benzène libre.

#### A - I - Benzène liquide

Le benzène, sous forme liquide, présente comme la plupart des liquides une raie extrêmement fine dont la largeur n'est pas mesurable sur un spectromètre large bande. A la température ambiante, le  $T_1$  est très long, 18 secondes après de nombreuses purifications et de nombreux dégazages; le  $T_2$  mesuré à l'aide d'une suite d'échos de spins est proche du  $T_1$  de l'ordre de 16 secondes (Solomon, 1959). Pour une faible quantité d'oxygène dissous, le  $T_1$  tombe à 8 ou 6 secondes, de même que le  $T_2$ .

$T_1$  et  $T_2$  croissent légèrement quand la température augmente (Powles, 1963) de 10 à 30 sec. entre + 5° et + 70°C.

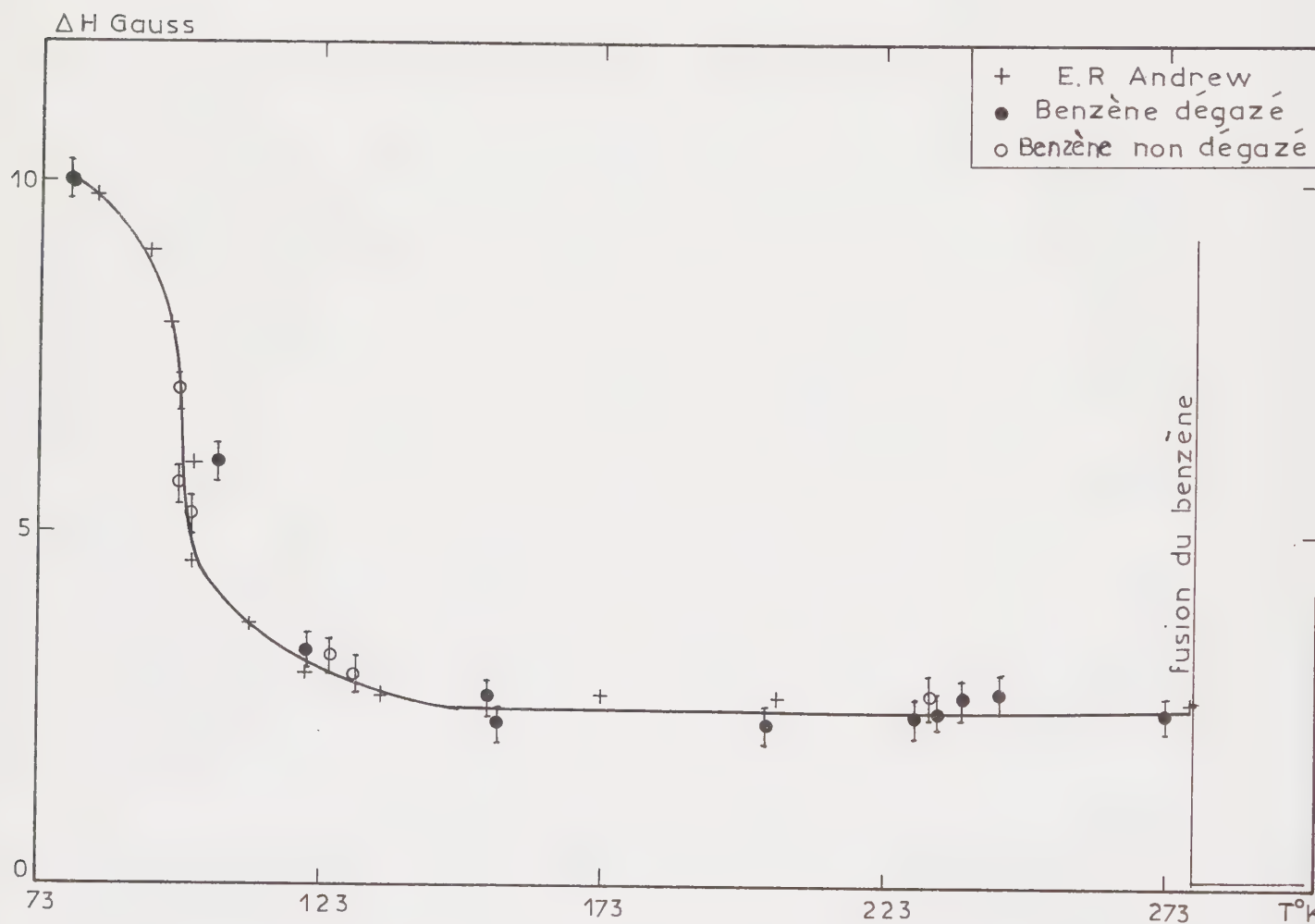
#### A - II - Benzène solide

A + 5° C, le benzène gèle. Il cristallise brutalement et, quand on ne prend pas de précautions spéciales, sous forme de microcristaux d'orientation aléatoire. A ce changement thermodynamique, correspond une modification profonde du spectre de RMN : on obtient un spectre de solide de 2,7 gauss de largeur entre les extrema de la dérivée. Cette largeur est constante quand la température décroît jusqu'à - 150° C. où la largeur subit une nouvelle transition : en une trentaine de degrés, la largeur passe de 2,7 gauss à 9 gauss; puis de nouveau suit un palier de -180° C. jusqu'aux plus basses températures où les expériences ont pu être faites (fig. IV.1).

Le spectre étroit a pu être interprété (Andrew, Eades. 1953) comme celui d'un solide dont la largeur était rétrécie (2,7 gauss) par une rotation des molécules entières dans leur site cristallin ou ce qui est plus probable, par une suite de "sauts" d'angle  $\frac{\pi}{3}$  autour de leur axe de symétrie d'ordre 6, les molécules reprenant toujours une des 6 positions d'équilibre. Cette réorientation est bloquée à basse température où on observe le spectre d'un solide absolument rigide (9 gauss).

Cette transition entre le solide où les molécules subissent des réorientations et celui où les molécules sont immobilisées, n'est pas accompagnée d'une transformation thermodynamique et ne peut être détectée par d'autres méthodes que la RMN. En particulier la chaleur spécifique du benzène n'est pas modifiée lors de cette transition.

L'hypothèse d'une réorientation des molécules dans le benzène gelé à une température supérieure à - 150°C. est confirmée d'une part par des expériences de spectroscopie Raman (Kastler, Rousset. 1941) à basse fréquence, d'autre part par les mesures du temps de relaxation spin-réseau des protons de benzène. En effet, la courbe de variation de  $T_1$  avec la température est caractéristique d'une interaction dipolaire modulée dans



#### IV1 Largeur de raie du benzène libre en fonction de la température

le temps par un mouvement relatif des noyaux en interaction, ce mouvement pouvant être caractérisé par un temps de corrélation  $\tau_c$  (fig. IV.2).

D'après Bloembergen, Purcell et Pound (B.P.P. 1948) on a dans ce cas

$$T_1 = C \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad \text{où } C \text{ est une constante}$$

et  $T_1$  présente un minimum pour  $\omega\tau_c = 1/\sqrt{2}$

$\tau_c$  est une fonction décroissante de la température et si le mouvement relatif des noyaux en interaction est dû à une réorientation des molécules de benzène, cette réorientation est gouvernée par une énergie d'activation  $V$ , et  $\tau_c$  a pour expression :

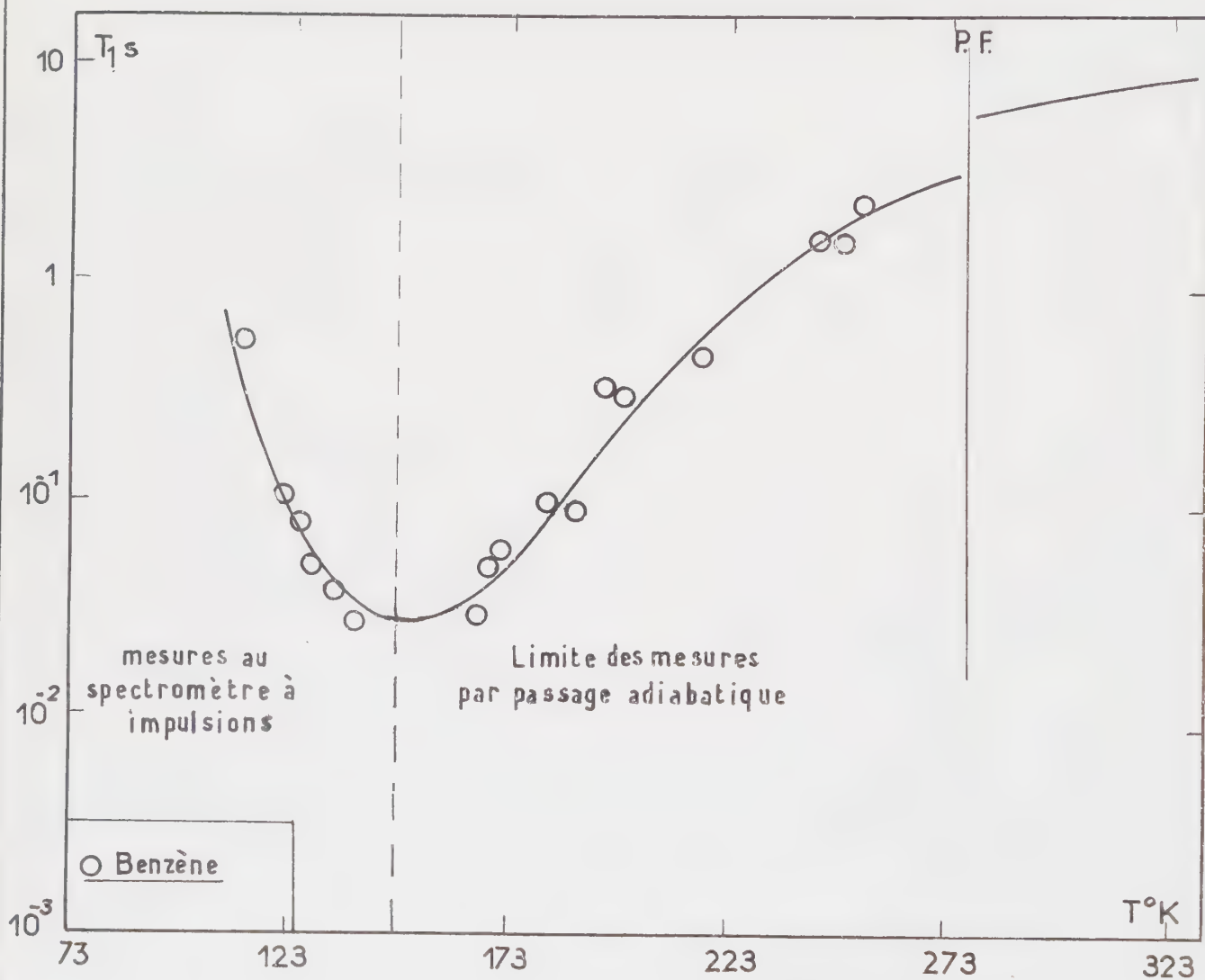
$$\tau_c = \tau_0 \exp \frac{V}{RT}$$

D'après les valeurs de  $(T_1)_{\min}$  et les pentes des courbes  $T_1 = f(T^\circ)$ , on peut estimer (Andrew, Eades, 1953) que  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  seconde et  $V \sim 3,7$  Kcal/mole, énergie d'activation égale à celle qu'on peut déterminer par la variation de la largeur de raie lors de la transition de 2,7 à 9 gauss.

Remarquons que les mesures de  $T_1$  faites par passage adiabatique à 8 MHz et par impulsions à 16 MHz coïncident entre elles et avec les résultats de Haeberlen et Maier pour les températures supérieures à 150°K où  $\omega\tau_c \ll 1$ , et  $T_1$  indépendant de la fréquence de mesure (Haeberlen, Maier, 1967).

#### B - Charbon de noix de coco

Ce charbon ne contient pratiquement pas de protons et par suite, la RMN du système adsorbant-adsorbat ne fait apparaître que le spectre de l'adsorbat. En outre, ce charbon perturbe beaucoup une cavité hyperfréquence et il n'est pas possible de faire des expériences de polarisation dynamique.



## IV2 Temps de Relaxation Longitudinale du Benzène

Nous avons donc uniquement étudié  $T_1$ ,  $T_2$  et la largeur de raie de benzène adsorbé sur le N.C.

#### Largeur de raie

De  $-195^{\circ}\text{C.}$  à  $-120^{\circ}\text{C.}$ , on observe sur le spectromètre large bande, un spectre unique de largeur de raie constante de 2,7 gauss entre les extrema de la dérivée.

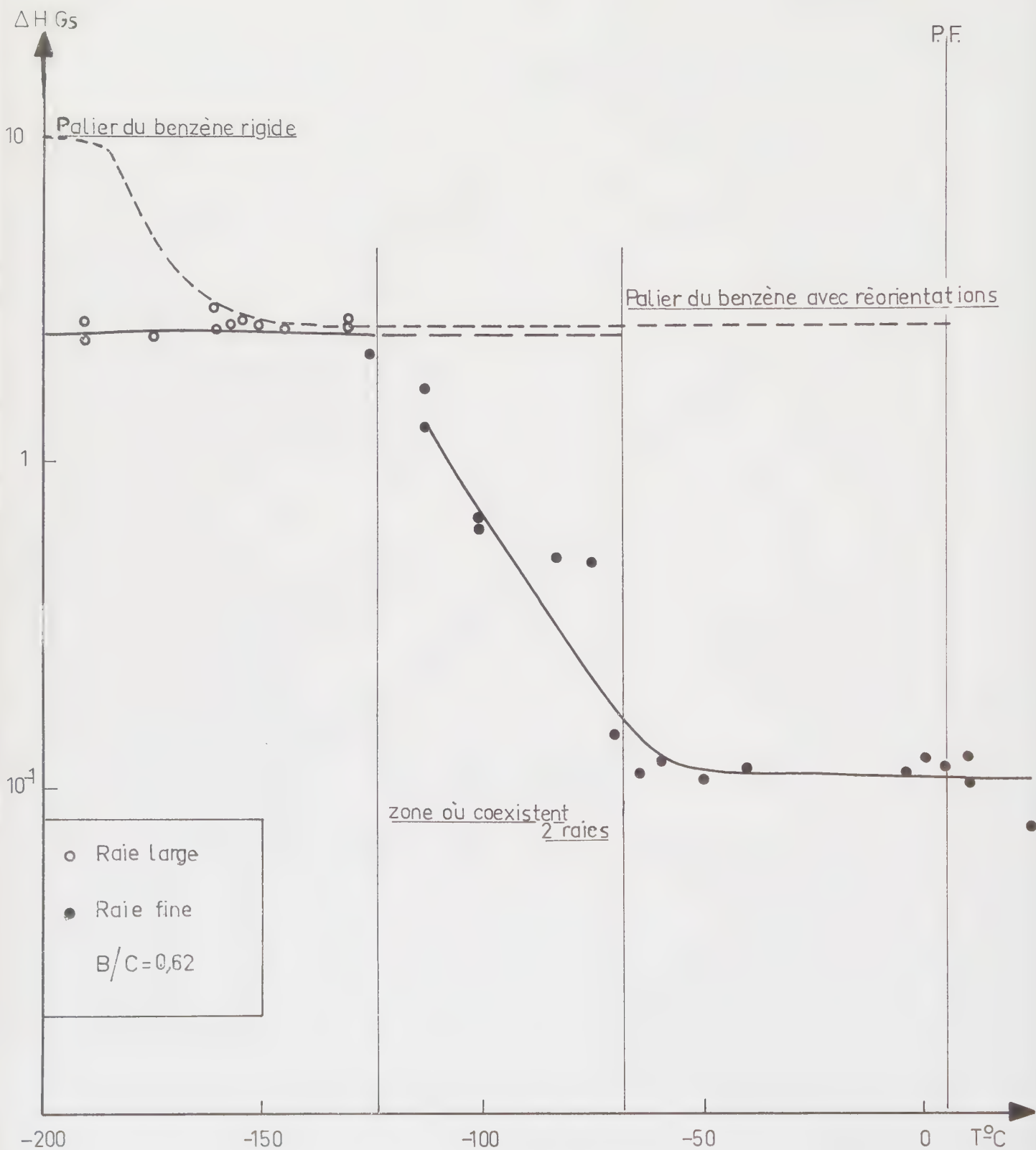
De  $-120^{\circ}\text{C.}$  à  $-70^{\circ}\text{C.}$ , le spectre est déformé et contient 2 raies qu'il est difficile de séparer. La raie large a une largeur de l'ordre de 2,7 gauss, l'autre raie plus fine passe de 1 gauss à 100 mgauss de largeur. A  $-70^{\circ}\text{C.}$  le spectre est de nouveau unique, et sa largeur diminue très légèrement de 100 mgauss à 85 mgauss quand la température passe de  $-70^{\circ}\text{C.}$  à  $+30^{\circ}\text{C.}$  (fig. IV.3).

#### Temps de relaxation spin-spin.

En dessous de  $-120^{\circ}\text{C.}$ , le spectromètre à échos de spins ne permet pas de faire des mesures des  $T_2$  qui sont trop courts. De  $-120^{\circ}\text{C.}$  à  $-70^{\circ}\text{C.}$ , l'enveloppe de décroissance d'une suite d'échos de spins n'est pas exponentielle et peut être décomposée en deux termes, l'un dont le  $T_2 \sim 30 \mu\text{s}$ , dont la population décroît quand la température croît, l'autre dont le  $T_2$  croît de  $40 \mu\text{s}$  à 1 ms et dont la population croît quand la température augmente. A  $75^{\circ}\text{C.}$ , ce terme est seul visible et son  $T_2$  croît de 1 ms à  $-75^{\circ}\text{C.}$  à 10 ms, palier atteint vers  $-40^{\circ}\text{C.}$  Ce palier continue ensuite jusqu'à la température ambiante et au-delà (fig. IV-4).

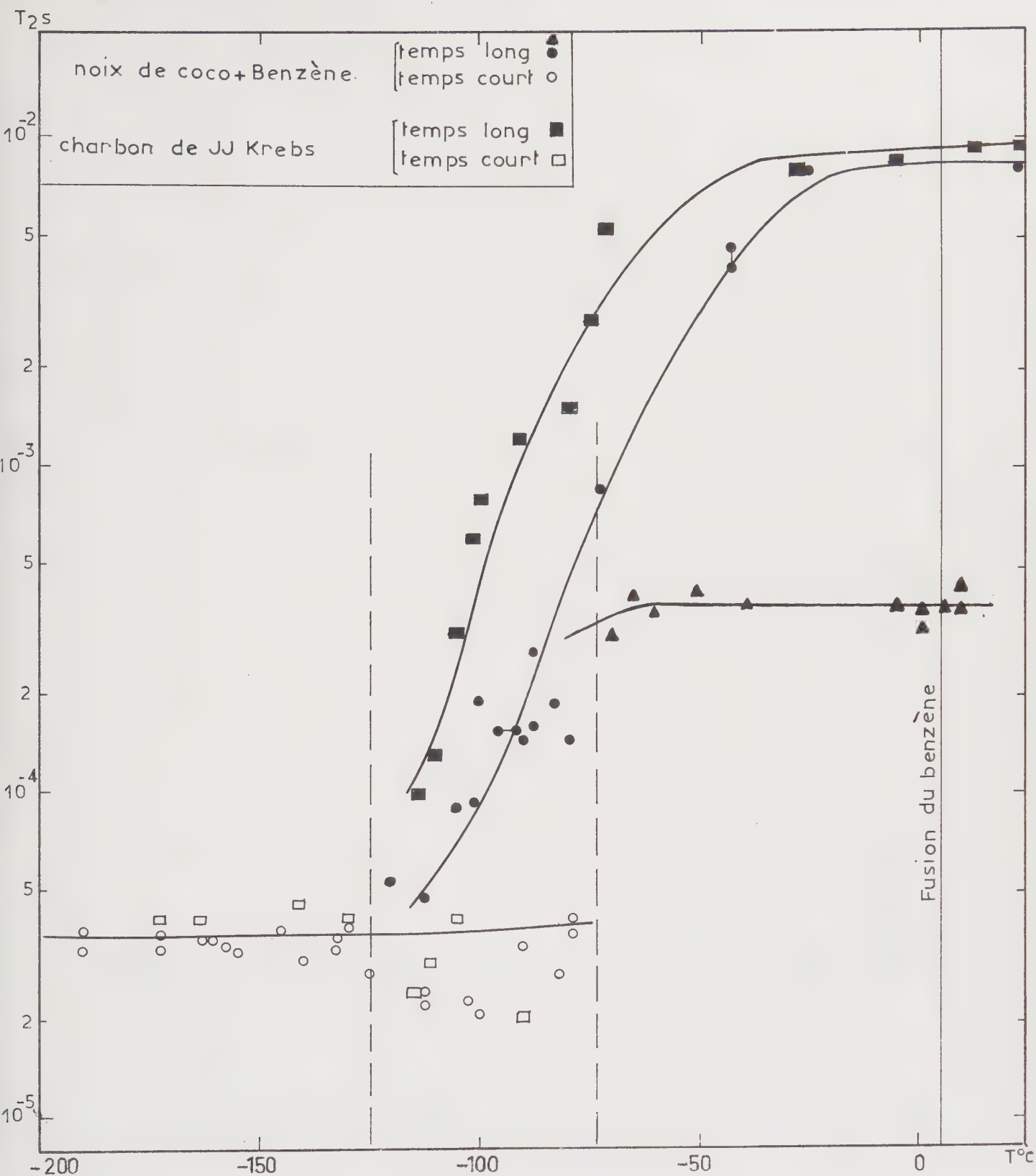
#### Temps de relaxation spin-réseau

De la température de l'azote liquide ( $-195^{\circ}\text{C.}$ ) à  $-75^{\circ}\text{C.}$ , la courbe de retour à l'équilibre de la composante longitudinale du moment magnétique global peut être décomposée en une somme de deux exponentielles d'amplitudes relatives pratiquement constantes, de l'ordre de 50% chacune et de constante de temps 70 et 300 ms. A  $-75^{\circ}\text{C.}$  disparaît le terme à relaxation rapide et jusqu'à la température ambiante et au-delà, on n'observe qu'une seule phase pour  $T_1 = 300 \text{ ms}$  (fig. IV.5).



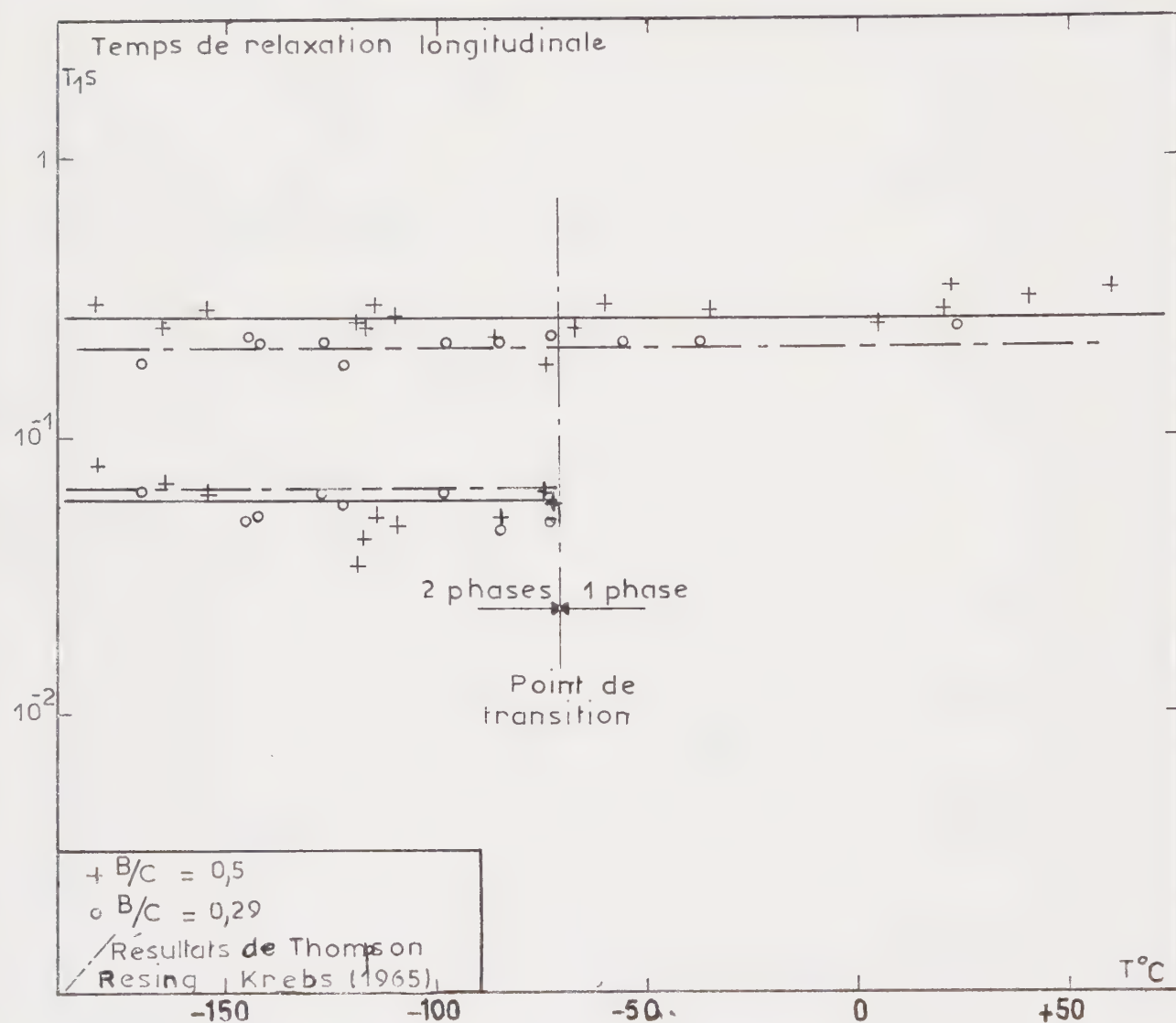
IV3 Charbon Actif de Noix de Coco + Benzène

$\Delta H = f(T^{\circ}C)$



#### IV4 Benzène Absorbé sur Charbon Actif de Noix de Coco

$T_2$  en Fonction de la Température



#### IV5 Benzène adsorbé sur charbon actif de noix de coco

Quelques remarques s'imposent sur ces résultats :

1) Aucune modification n'est visible à la température de congélation du benzène libre (+ 5°C.).

2) Une zone de transition (de - 120°C. à - 75°C.) amène le benzène adsorbé à une largeur de raie et un  $T_2$  équivalents à ceux du benzène libre, cristallisé, dans lequel les mouvements de réorientation existent encore et rétrécissent la largeur de raie ( $\Delta H = 2,7$  gauss).

3) La transition observée sur le benzène libre vers - 170°C, où le cristal devient complètement rigide sans rotation et la largeur atteint 9 gauss n'est pas visible dans cette gamme de température. Une expérience faite à 20,4°K (bain d'hydrogène liquide) donne cependant une largeur de raie de 7 gauss pour le même benzène adsorbé sur le N.C. alors qu'à 61°K. (azote solide pompé) la largeur est toujours de 2,7 gauss. Il y a donc transition vers le réseau complètement rigide mais à une température beaucoup plus basse que pour le benzène libre, entre - 253°C. et - 212°C.

4) A aucune température, le  $T_1$  n'est celui du benzène libre.

5) Ces résultats sont indépendants de la concentration en benzène du moins pour les échantillons utilisés : B/C = 0,29; 0,5; 1. Remarquons que si la surface spécifique du N.C. est de 1300 m<sup>2</sup>/g, on peut calculer que le recouvrement sera statistiquement monomoléculaire pour B/C = 0,52.

6) Ces résultats sont exactement identiques à ceux obtenus par Thompson, Resing et Krebs (1965) avec du benzène adsorbé sur un charbon de bois activé (fig. IV.4-5).

#### C - Coke de saccharose GFEC 400

Ce carbone contient de l'hydrogène en quantité importante (3,28%) et les spectres de résonance magnétique de nos échantillons contiennent tous celui de ces protons propres. Il nous faut donc connaître ses caractéristiques pour pouvoir éventuellement en soustraire la contribution.

### Protons propres

Le spectre de RMN obtenu sur le spectromètre large bande, est un spectre relativement intense, de largeur 4,3 gauss entre les extrema de la dérivée. Il est donc assez large et par suite, pratiquement invisible dans les conditions d'enregistrement (très faible modulation, très faible puissance de saturation de radio-fréquence) des raies fines de liquide (ou de vapeur) adsorbé à la température ambiante. Par contre dès que les raies de ces adsorbats deviendront plus larges, de l'ordre de 2 gauss, le spectre des protons propres sera gênant pour l'interprétation.

La largeur observée de la raie du proton propre est indépendante de la température dans la gamme étudiée (77°K à 273°K) et même à beaucoup plus basse température (20°K. Legrand, 1968).

Le temps de relaxation longitudinale a pu être mesuré à 8 MHz par la méthode de saturation sur le spectromètre large bande. On trouve 6 ms à la température ambiante.

Par passage adiabatique, à l'aide de l'intégrateur, on mesure  $T_1 = 8 \text{ ms} \pm 1 \text{ ms}$ . Dans toutes les mesures de temps de relaxation spin-réseau par cette méthode, sur des échantillons contenant ce charbon et du benzène adsorbé, le charbon est visible dans la brusque diminution au départ de la courbe de retour à l'équilibre du moment magnétique après retournement.

Dans la gamme de température étudiée, le  $T_1$  ne semble pas varier. La sensibilité du spectromètre à impulsions ne permet pas de faire la mesure du temps de relaxation transversale  $T_2$ .

### Benzène adsorbé sur le GFEC 400

Par les résultats des mesures de RMN et d'isothermes d'adsorption nous avons été amenés à comparer les phénomènes d'adsorption pour différents broyages du GFEC 400.

En effet, sur le coke non broyé, tel qu'il nous avait été fourni, le benzène ne s'adsorbait pas. Les spectres RMN observés étaient ceux du benzène complètement libre même au bout de quelques jours. Les

premières mesures de surface par isotherme d'adsorption donnaient  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Il semblait donc que la porosité, si elle existait, était tout à fait inaccessible.

Après broyage jusqu'à l'obtention de grains de diamètres inférieurs à  $100 \mu$ , l'adsorption se fait lentement comme nous l'avons indiqué dans la description du GFEC 400. Elle est très rapide après un broyage plus fin, jusqu'à des diamètres inférieurs à  $10 \mu$ . L'accessibilité augmente ainsi avec le broyage sans doute par une modification de la surface. Nous avons donc étudié l'influence du broyage sur les propriétés de relaxation magnétique nucléaire du benzène adsorbé.

#### I - GFEC 400 ( $< 100 \mu$ ). Températures supérieures à $+ 5^\circ\text{C}$

Sur le spectromètre large bande, la raie obtenue après introduction du benzène sur le charbon est fine et très symétrique le premier jour. Elle se déforme lentement et au bout de 4 à 5 jours, on distingue très nettement deux raies légèrement décalées en fréquence, toutes les deux relativement fines puisque l'une a la largeur due à l'inhomogénéité du champ ( $30 \text{ m gauss}$ ) alors que l'autre est légèrement plus large ( $50 \text{ m gauss}$ ). Après quelques jours, les spectres restent stables. La situation est identique lors de la mesure de  $T_1$  par passage adiabatique, l'équilibre étant atteint au bout de 5 jours. Nous avons donc systématiquement attendu ce délai après la préparation, pour faire les mesures.

La longueur des temps de pénétration de l'adsorbat dans la porosité, nous a également empêchés de faire des mesures avec de très faibles concentrations en benzène qu'on aurait obtenues par adsorption de vapeur. Nous n'avons pu qu'étudier des échantillons préparés en versant du liquide sur le coke en quantité connue dans le domaine  $0,2 \leq B/C \leq 0,61$ . Au-delà de 0,61, une phase libre de liquide apparaît au-dessus du charbon et l'échantillon est visiblement hétérogène.

#### Largeur de raie

Pour  $B/C = 0,2$ , le spectre est très déformé et est sans doute composé de deux raies qu'on ne peut séparer. Quand on augmente la concentration en benzène, c'est-à-dire le rapport  $B/C$ , cette structure se précise et on observe bien deux raies, l'une de largeur  $\Delta H_c = 50 \text{ m gauss}$  invariante avec  $B/C$ ; l'autre, plus fine, dont la largeur  $\Delta H_c$  passe de

28 à 40 mgauss quand B/C passe de 0,3 à 0,60 (fig. IV.6).

D'autre part les courbes de saturation des spectres en fonction de la puissance de radiofréquence d'excitation, varient avec la concentration en benzène, les échantillons les moins concentrés se saturant pour les champs  $H_1$  les plus grands.

On peut donc en déduire que le produit  $T_1 \cdot T_2$  augmente quand la concentration en benzène augmente.

Il faut également remarquer que tous ces spectres sont difficiles à obtenir et exigent des conditions d'enregistrement très sévères : modulation du champ directeur extrêmement faible ( $\sim 3$  mgauss), champ tournant  $H_1$  très faible, très faible vitesse de passage par la résonance (20 minutes). On se trouve manifestement en présence d'un système très proche d'un liquide aux temps de relaxation très longs.

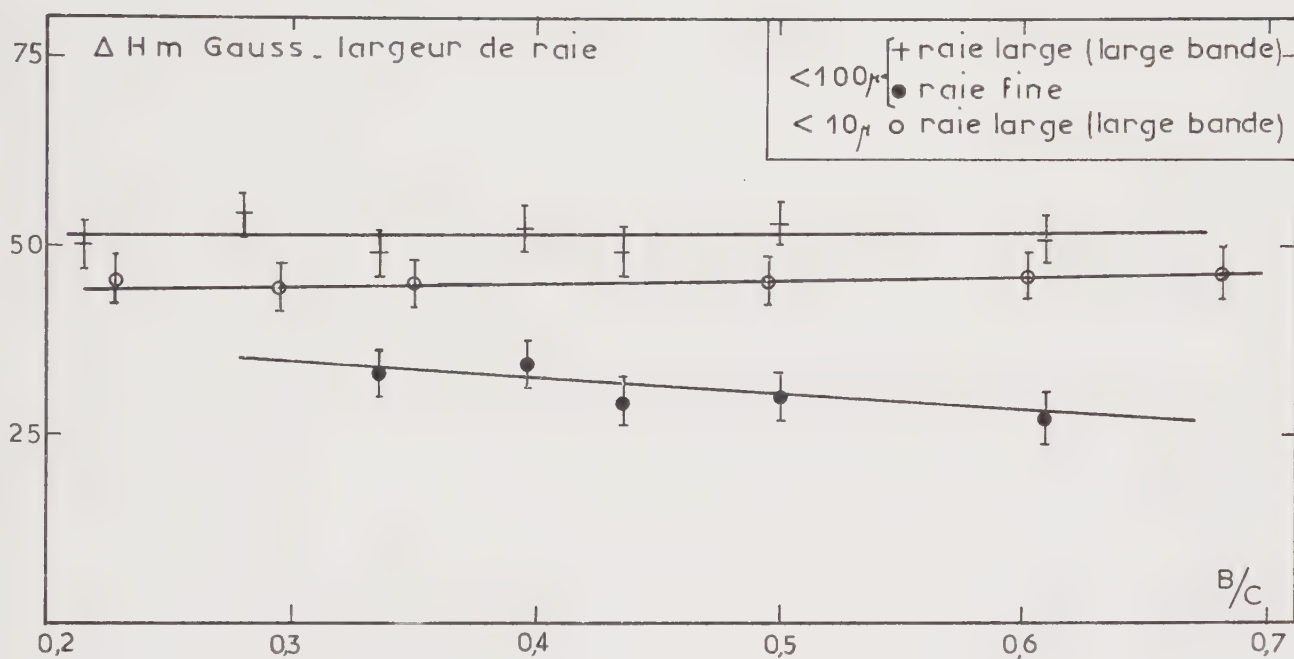
#### Temps de relaxation spin-spin

Les mesures sur le spectromètre à impulsions montrent également que le temps de relaxation spin-réseau est très long, exigeant des intervalles de plusieurs secondes entre les trains d'impulsions. L'enveloppe de décroissance des échos n'est pas exponentielle et peut se décomposer en une somme de deux termes : un terme au temps de relaxation  $T_{2c}$  de 10 ms pratiquement indépendant de la concentration en benzène, l'autre au  $T_{2l}$  plus long, qui passe de 50 à 400 ms quand B/C passe de 0,2 à 0,6 (fig. IV.7).

Ces temps  $T_2$  mesurés, ne sont pas comparables aux inverses des largeurs de raies, celles-ci étant essentiellement dues à l'inhomogénéité du champ directeur.

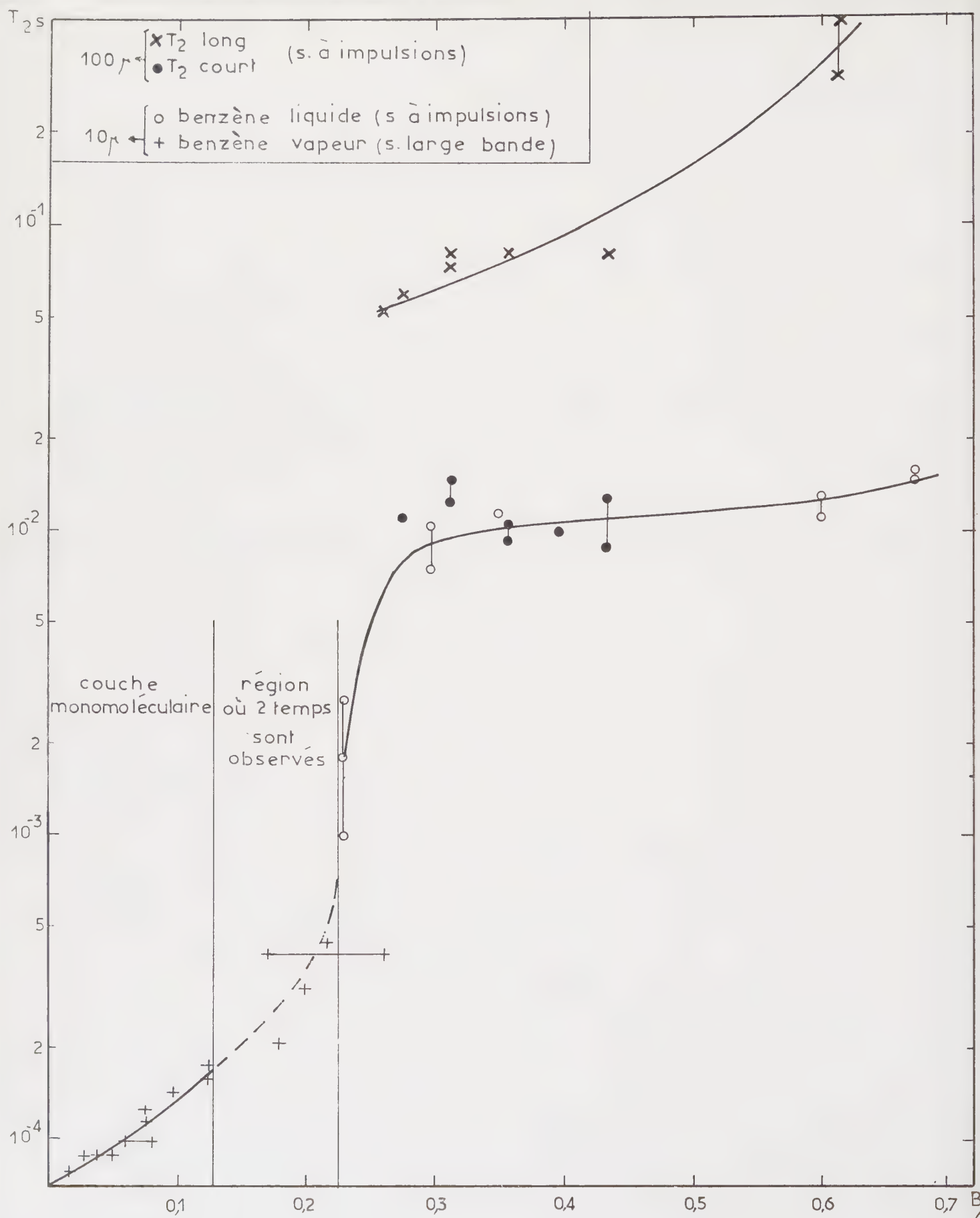
#### Temps de relaxation spin-réseau

L'enveloppe du retour à l'équilibre du moment magnétique global n'est pas non plus exponentielle. En dehors du signal du proton propre et peut-être d'autres protons au  $T_1$  très court, qui se traduit par une brutale décroissance du début de la courbe, on peut décomposer celle-ci en une somme de deux exponentielles, dont l'une au  $T_{1c}$  court indépendant du rapport B/C de 300 ms, l'autre dont le  $T_{1l}$  est plus long et



IV6 GFEC 400 + Benzène

$$\underline{\Delta H = f(B/C)}$$



croît de 1 s à 2,5 s quand B/C croît de 0,2 à 0,6 (fig. IV.8)  
(Legrand, Estrade, Uebersfeld, 1966).

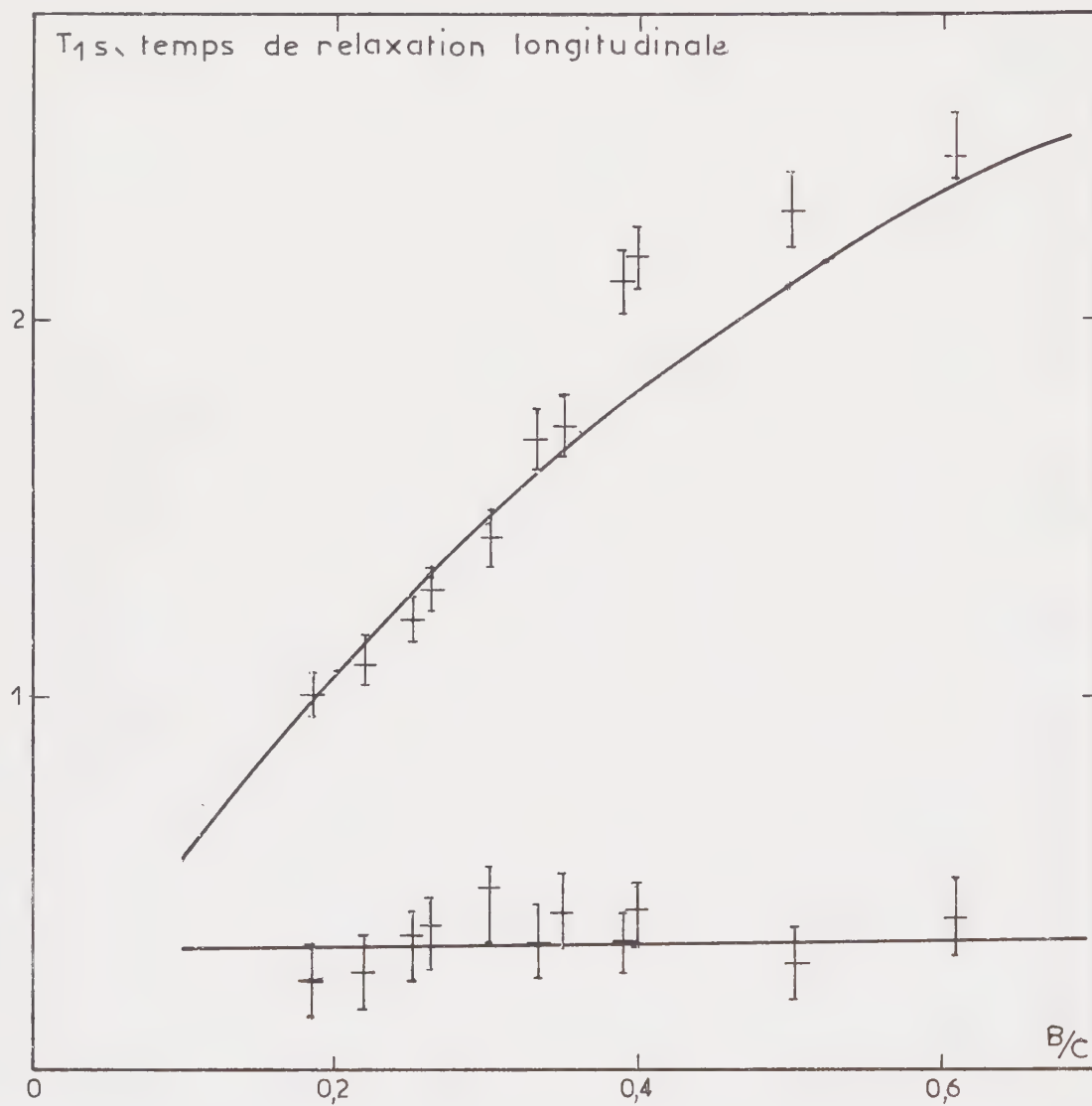
Ces résultats sont bien cohérents entre eux, on se trouve en présence de deux ensembles distincts de molécules, l'un peu mobile, fixé dans la porosité qui donne le spectre à la raie large  $\Delta H_c$ , aux  $T_{2c}$  et  $T_{1c}$  courts pratiquement indépendants de B/C; l'autre ensemble de molécules "presque libres" qui donne le spectre à la raie plus fine  $\Delta H_\ell$ , aux  $T_{2\ell}$  et  $T_{1\ell}$  longs qui dépendent de B/C.

## II - GFEC 400 ( $< 10\mu$ ) - Températures supérieures à + 5°C.

Si on met la poudre très finement broyée de ce carbone en présence de vapeur de benzène, on observe immédiatement sur le spectromètre large bande le spectre du benzène adsorbé qui n'évolue pas dans le temps. Nous avons donc pu préparer nos échantillons à très faible concentration en benzène par cette technique. Pour des concentrations plus importantes que 2 monocouches nous avons versé du benzène liquide sur le carbone. Nous avons alors attendu au moins une heure avant de faire une mesure pour être sûr d'avoir atteint l'équilibre.

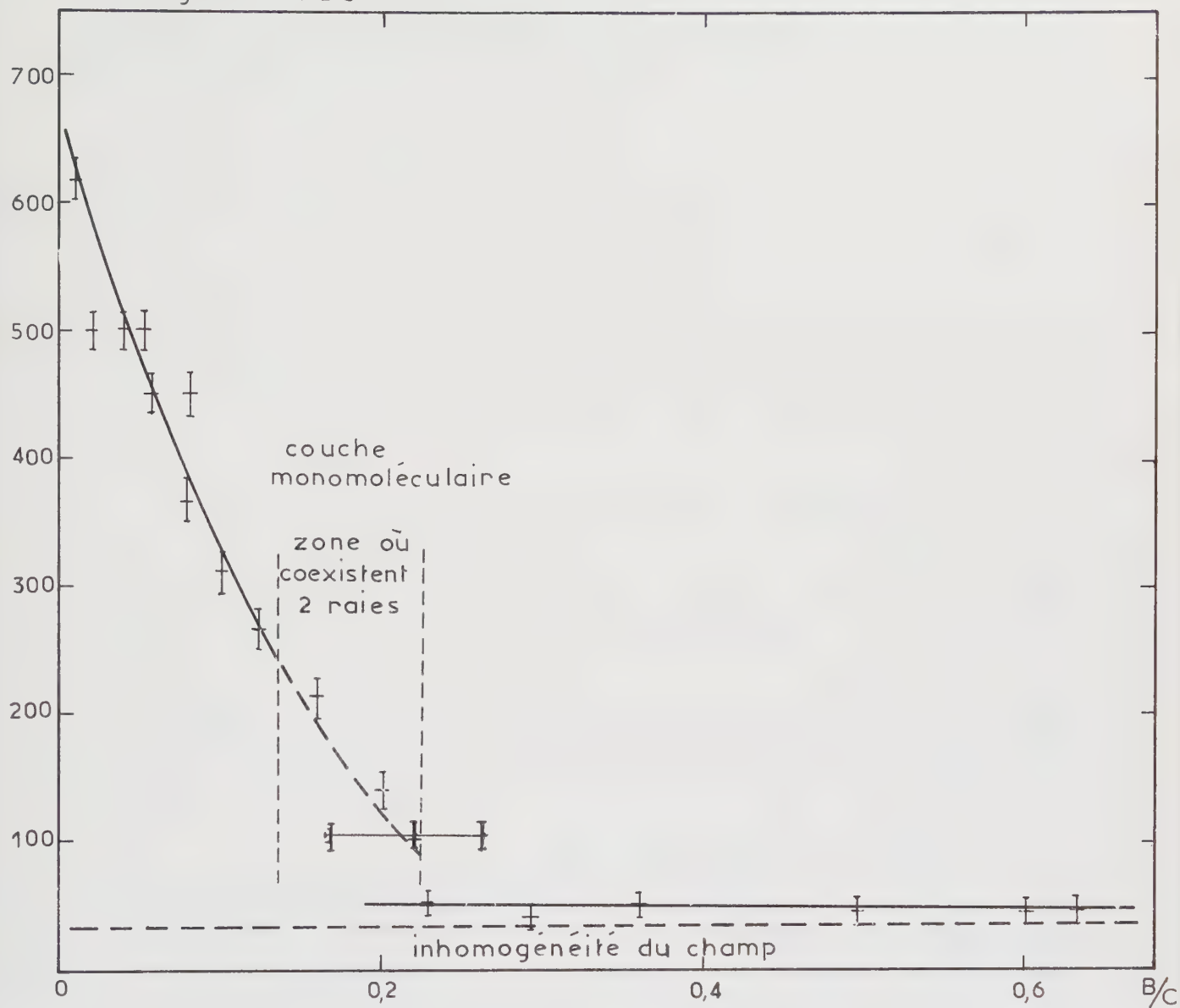
### Largeur de raie

Dès que le GFEC 400  $< 10 \mu$  est en contact avec la vapeur de benzène, on observe une raie de 700 mgauss environ pour B/C = 0,01, c'est-à-dire environ 1/10 de couche monomoléculaire. Cette raie, quoique faible, se distingue très nettement de celle du proton propre (4,3 gauss). Si on fait entrer des quantités croissantes de vapeur de benzène dans le tube, le spectre s'affine légèrement jusqu'à 300 mgauss pour un recouvrement statistiquement monomoléculaire de la surface (environ B/C = 0,12). Au-delà de cette concentration, et jusqu'à B/C = 0,25, la raie continue à s'affiner mais une raie plus large de l'ordre de 500 mgauss reste apparente. Pour B/C  $> 0,25$ , la raie semble unique de largeur 45 mgauss (fig. IV.9). Il est cependant probable que la raie large de 500 mgauss due à la première couche est toujours présente mais masquée par la raie fine beaucoup plus intense. Cette raie fine a la largeur de la raie large du benzène adsorbé sur le GFEC 400 ( $< 100 \mu$ ). Son spectre n'a pas du tout



IV8 GFEC 400 + Benzene  
 $< 100 \mu$ ,  $T^\circ 300^\circ K$

$\Delta H_{MG}$  largeur de raie



IV9 GFEC 400 + Benzène < 10  $\mu$  T = 300°K

le comportement de spectre de liquide observé sur le charbon moins broyé. La modulation peut être plus importante sans apporter de déformation : pour une modulation de 40 mgauss, la raie est élargie mais non déformée. La vitesse de passage par la résonance peut être plus rapide. Le comportement du spectre se rapproche de celui d'un solide ou d'un liquide très visqueux.

Au-delà de  $B/C = 0,7$ , on retrouve le comportement de liquide et pour  $B/C > 1$ , une phase libre est visible au-dessus du charbon.

Les courbes de saturation des spectres se modifient quand la concentration en benzène varie, les raies des échantillons les moins concentrés se saturant moins facilement que celles des plus concentrés. Malgré l'invariance de la largeur de raie de  $B/C = 0,25$  à  $B/C = 1$ , le produit  $T_1 \cdot T_2$  augmente.

#### Temps de relaxation spin-spin

La sensibilité du spectromètre à impulsions ne permet pas de faire des mesures de  $T_2$  pour  $B/C < 0,2$ . Pour  $B/C = 0,22$ , le  $T_2$  mesuré est de 2 ms ce qui correspondrait à une largeur égale à celle observée de 45 mgauss. Pour  $B/C > 0,22$ , le  $T_2$  augmente brutalement jusqu'à  $B/C = 0,3$  puis reste pratiquement constant et égal à 10 ms. Remarquons que ce palier observé se confond avec celui du  $T_{2c}$  observé pour le benzène adsorbé sur le GFEC 400 ( $< 100 \mu$ ) (fig. IV.7).

#### Temps de relaxation spin-réseau

De  $B/C = 0,05$  à  $B/C = 0,2$ , nous avons pu mesurer le  $T_1$  du benzène adsorbé sous forme vapeur sur le GFEC 400 ( $< 10 \mu$ ). Au-delà, nous avons utilisé les échantillons préparés à l'aide de benzène liquide.

Pour  $B/C$  très faible, le  $T_1$  est celui du proton propre  $8 \text{ ms} \pm 2 \text{ ms}$  pratiquement jusqu'à  $B/C = 0,15$  et la présence du benzène n'est détectée que par l'augmentation du signal de passage adiabatique.

De  $B/C = 0,15$  à  $B/C = 0,7$ ,  $T_1$  augmente rapidement de 8 ms à 150 ms mais dès  $B/C = 0,2$  on observe la rapide décroissance du début de la courbe due aux protons propres et aux protons de la première monocouche dont les  $T_1$  sont confondus, et ce, jusqu'aux plus fortes valeurs de  $B/C$  étudiées.

De  $B/C = 0,7$  à  $B/C = 1$ , on observe une décroissance non exponentielle, une phase au  $T_{1\ell}$  très long de 1 s, ou plus, apparaissant, le  $T_{1c}$  continuant à augmenter légèrement (fig. IV.10). On retrouve dans cette zone, la situation du benzène adsorbé sur le GFEC 400 ( $< 10 \mu$ ).

Ces résultats sont indépendants de la température entre  $+ 5^\circ$  et  $+ 80^\circ\text{C}$ . Là aussi l'ensemble des résultats est cohérent. Jusqu'à  $B/C \sim 0,15$ , c'est-à-dire jusqu'à un recouvrement statistiquement monomoléculaire, on observe une phase qui donne une raie relativement large  $\Delta H \sim 500$  mgauss, dont le  $T_1$  est celui des protons propres du coke.

Au-delà de  $B/C = 0,15$ , cette raie n'est pratiquement plus visible sur le spectromètre large bande mais contribue à la rapide décroissance initiale du signal de passage adiabatique où elle est confondue avec celle du proton propre.

Le reste du benzène forme une deuxième phase homogène de  $\Delta H \sim 50$  mGs et de  $T_1$  variable avec  $B/C$  du moins jusqu'à  $B/C = 0,7$ . Cette phase a les mêmes propriétés que la phase fixée dans la porosité du GFEC 400 ( $< 100 \mu$ ) et dont nous avons désigné les largeurs de raie et les temps de relaxation par  $\Delta H_c$ ,  $T_{2c}$  et  $T_{1c}$ .

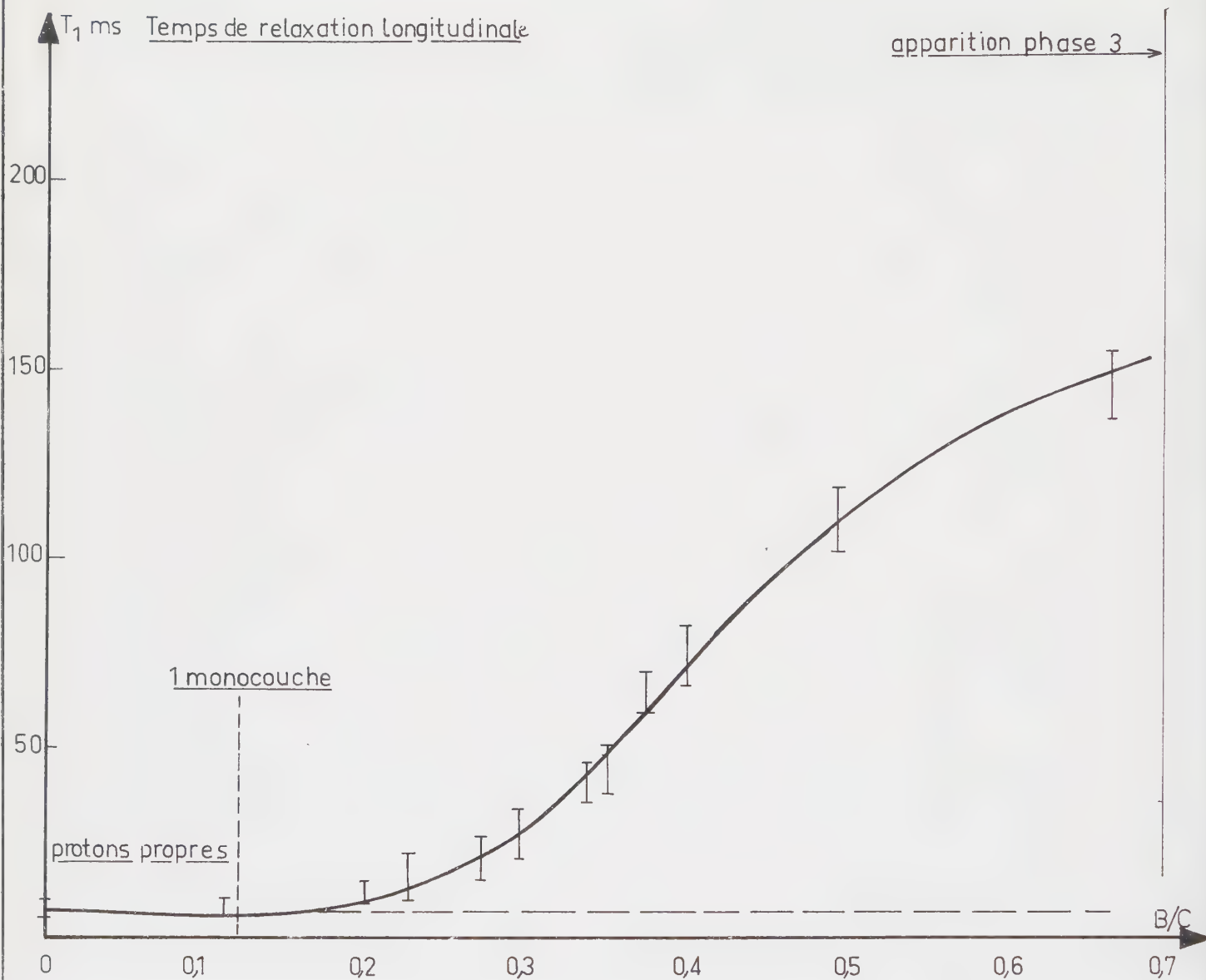
Au-delà de  $B/C = 0,7$  et jusqu'à  $B/C = 1$ , la phase "presque libre" en contact avec GFEC 400 ( $< 100 \mu$ ) se retrouve avec les mêmes caractéristiques  $\Delta H_\ell$ ,  $T_{2\ell}$  et  $T_{1\ell}$ .

### III - GFEC 400 - Basses températures

#### Largeur de raie

Quand on baisse la température de l'échantillon, quels que soient le broyage et le rapport  $B/C$ , on observe une modification brutale du spectre de RMN au passage par la température de fusion  $+ 5^\circ\text{C}$ . La largeur de raie passe en effet de 50 mgauss ou de l'ensemble 50-30 mgauss pour le ( $< 100 \mu$ ), à une raie unique de 600 mgauss.

Pour les très faibles concentrations en benzène par contre, la transition est moins nette : pour un recouvrement de l'ordre de la monocouche ou plus faible, les raies ne s'élargissent pas notablement; par exemple de 400 à 500 mGs pour  $B/C = 0,02$ .



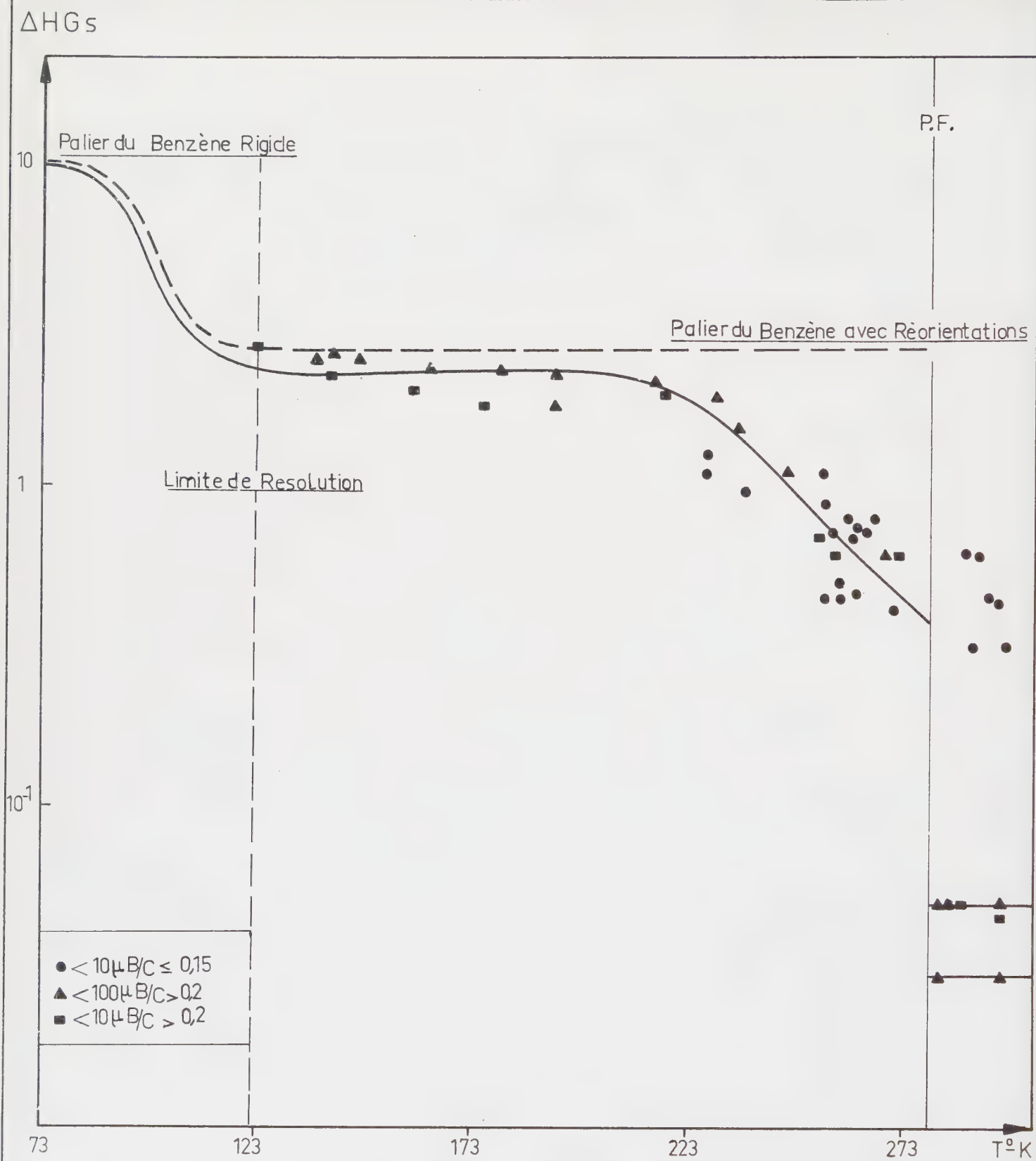
IV10 GFEC 400 + Benzène

$< 10\mu$   $T = 300^\circ K$   $T_1 = f(B/C)$

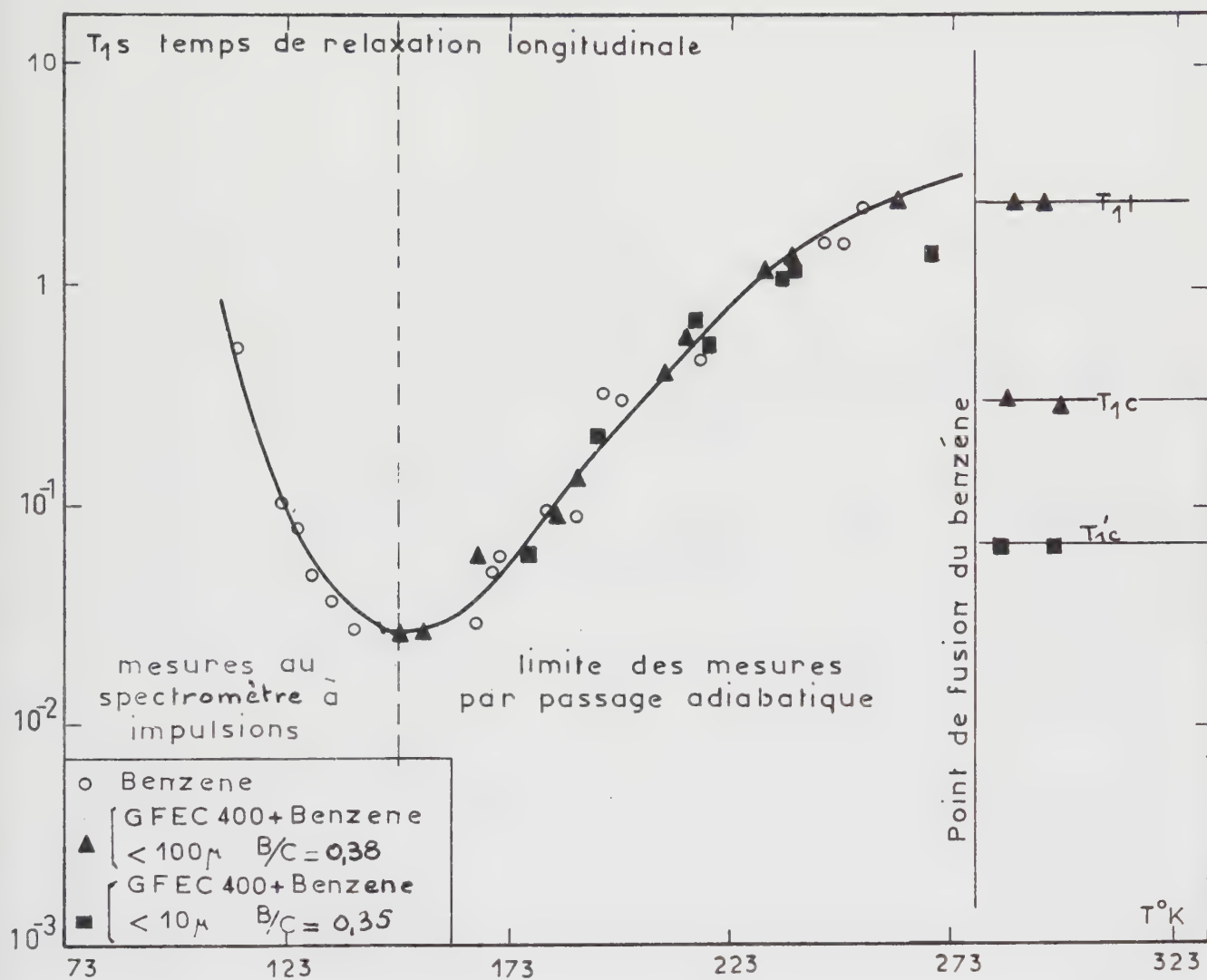
Lorsque la température décroît, le spectre reste unique et s'élargit lentement jusqu'à atteindre 2,7 gauss à  $-60^{\circ}\text{C}$ . (fig. IV.11). Cette variation de  $\Delta H$  avec la température est absolument réversible et ne dépend pas du sens de variation de la température. La largeur de 2,7 G correspond à celle du benzène gelé dans lequel les molécules subissent des réorientations rapides. Dans cette région, le spectre des protons propres du GFEC 400 a environ la même largeur que celui du benzène adsorbé, aussi le spectre total est-il complexe. A  $-150^{\circ}\text{C}$ ., on voit le spectre se modifier et tendre vers une raie de 4,3 gauss qui comporte une raie de l'ordre de 9 gauss, de très faible amplitude et visible uniquement dans les ailes. Le benzène adsorbé subit la transition du benzène libre qui passe du réseau avec réorientation au réseau strictement rigide. L'amplitude de cette raie diminuant beaucoup ( $\Delta H$  grande et  $T_1$  long), on observe beaucoup plus le spectre des protons propres que celui du benzène adsorbé. A  $-180^{\circ}\text{C}$ ., la transition est terminée comme pour le benzène libre et les spectres ne se modifient plus quand la température diminue.

#### Temps de relaxation spin-réseau

Quand la température atteint  $5^{\circ}\text{C}$ ., par passage adiabatique on détecte également une transition : au-dessus de  $5^{\circ}\text{C}$ ., l'enveloppe du retour à l'équilibre après un retournement du moment magnétique global a une constante de temps de  $T_1 \sim 50\text{ ms}$  (pour  $<10\mu$ ) ou les deux constantes de temps  $T_{1\ell}$  et  $T_{1c}$  (pour  $<100\mu$ ), avec une décroissance rapide du départ de la courbe due aux protons propres et à la première monocouche; en dessous de  $+5^{\circ}\text{C}$ ., en dehors de cette décroissance rapide qui continue à exister, la courbe est parfaitement exponentielle et le  $T_1$  ainsi mesuré suit la même variation que le  $T_1$  du benzène gelé, avec les mêmes valeurs aux erreurs de mesures près (fig. IV.12). Cette égalité a été vérifiée jusqu'à  $-150^{\circ}\text{C}$ . En dessous de cette température, il n'est plus possible de provoquer un passage adiabatique, la largeur de raie passant de 2,7 gauss à 9 gauss et le champ de radiofréquence maximum disponible étant de 1 gauss (cf. annexe).



IV11 GFEC 400 + Benzène  $\Delta H = f(T^{\circ}K)$



#### IV12 GFEC 400 + Benzène

$$\underline{T_1 = f(T^{\circ}K)}$$

Il semble donc que le benzène adsorbé sur le GFEC 400, subit une transition brutale à la température habituelle de fusion du benzène. La largeur de raie indique un passage, en 60°C., au réseau avec réorientations. Puis le benzène semble indépendant du GFEC 400. Pour le  $T_1$ , cette indépendance est nette dans toute la gamme de température de + 5° à - 100°C. .

#### IV - Polarisation dynamique

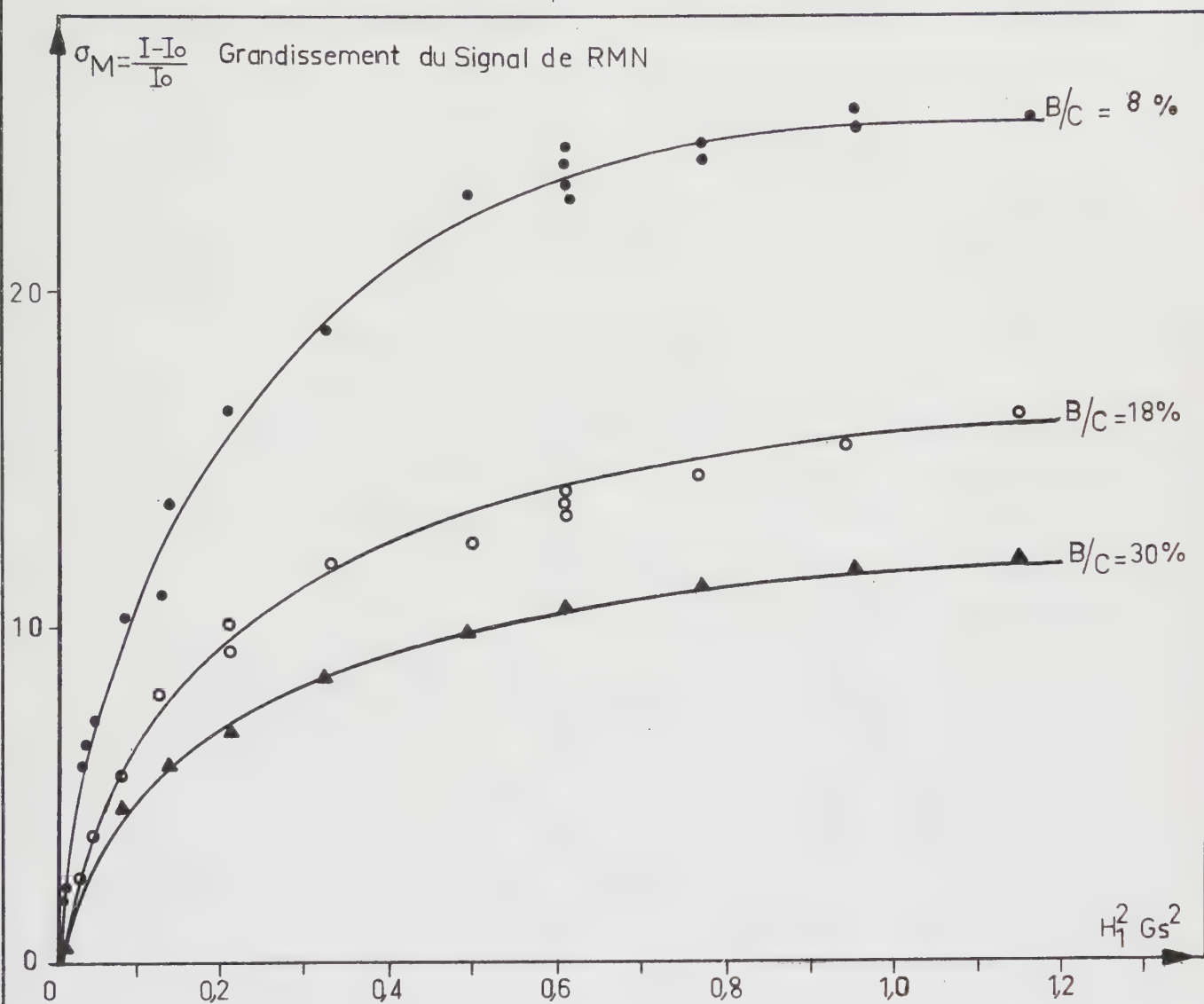
Si on étudie la polarisation dynamique des protons propres du GFEC 400, en interaction avec les électrons des centres paramagnétiques du coke, on observe un "effet solide" c'est-à-dire que la raie RMN est augmentée ou diminuée et inversée lorsque l'on sature la transition électronique respectivement à la fréquence  $\nu_e - \nu_n$  ou  $\nu_e + \nu_n$ .

Si on sature la transition à la fréquence  $\nu_e$ , la raie RMN est inchangée. Si  $I_0$  est l'intensité de la raie RMN à puissance hyperfréquence nulle,  $I$ , celle à la puissance  $P$ , la courbe  $\delta = \frac{I - I_0}{I_0}$  en fonction de la fréquence hyperfréquence est une courbe antisymétrique centrée sur la fréquence centrale de la R.P.E.  $\nu_e$  et présentant des extrema à  $\nu_e \pm \nu_n$ . Ces extrema  $\pm \sigma_M$  dépendent de  $P$ . Cette courbe est caractéristique de "l'effet solide".

L'effet observé est absolument similaire pour le benzène adsorbé sur le GFEC 400 et par suite en interaction avec les électrons du solide, comme cela avait déjà été observé sur des coques de basse température (Jacubowicz 1961, Motchane 1961).

Nous avons mesuré les grandissements  $\sigma_L$  en fonction de la concentration en benzène sur le GFEC 400 < 10  $\mu$  de la température et tracé dans chaque cas la courbe  $\sigma_M$ , fonction de la puissance hyperfréquence,

pour la valeur  $H_0 \left(1 + \frac{\gamma_n}{\gamma_e + \gamma_n}\right) \approx H_0 + 5$  gauss qui donne le grandissement  $\sigma_M$  maximum sans inversion de la raie de résonance magnétique nucléaire (fig. IV.13).  $\sigma_M$  croît avec la puissance hyperfréquence et tend vers une valeur limite  $\sigma_L$ . Pour les protons propres  $\sigma_L$  vaut environ 30.



#### IV 13 Polarisation Dynamique

GFEC 400 < 10  $\mu$  + Benzene  $T=300^\circ K$

A la température ambiante,  $\sigma_L$  est une fonction décroissante de la concentration en benzène (fig. IV.14). Pour des concentrations assez importantes, où sans polarisation dynamique, la raie semble unique, on voit celle-ci se déformer quand la puissance croît, la raie large et légèrement décalée en champ de la première monocouche, grandissant beaucoup plus que l'autre (fig. IV.15).

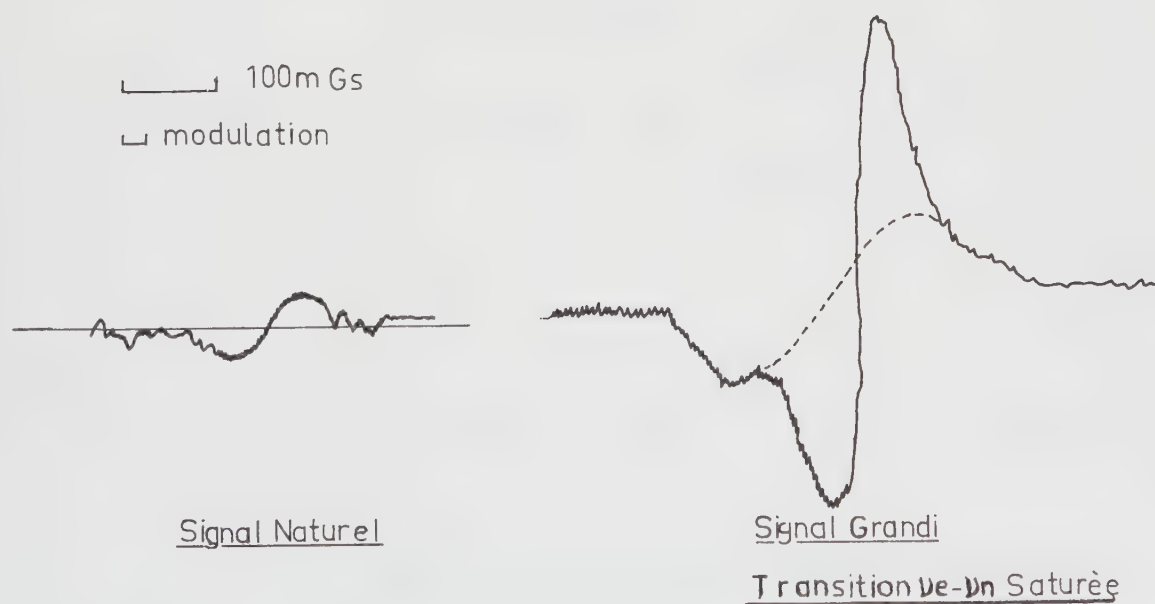
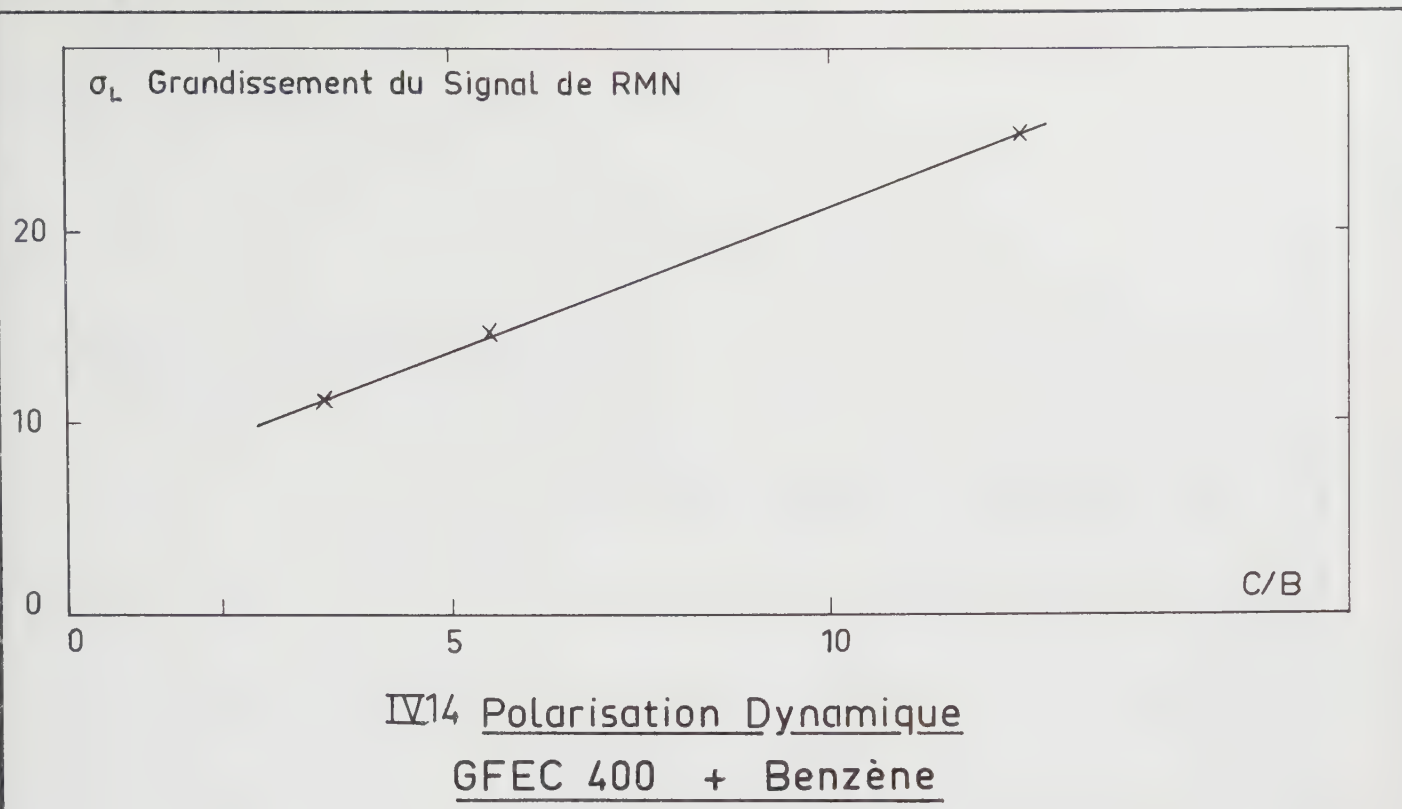
Le résultat est identique sur les échantillons à fortes concentrations en benzène adsorbé sur le GFEC 400 ( $< 100 \mu$ ) : la raie large apparaît pour les fortes puissances hyperfréquence : c'est ce qui nous permet d'affirmer que la constitution de la phase "adsorbée" est la même que dans le GFEC 400 ( $< 10 \mu$ ), la première couche statistiquement monomoléculaire puis les autres couches enfermées dans les pores.

Quand on abaisse la température en dessous du point de congélation du benzène, le grandissement maximum  $\sigma_L$  diminue légèrement et jusqu'à  $-40^\circ\text{C}$ , la raie large précédemment décrite apparaît (fig. IV.16). En dessous de cette température, les deux raies du benzène se confondent et l'étude devient pratiquement impossible, le signal des protons propres venant gêner les mesures.

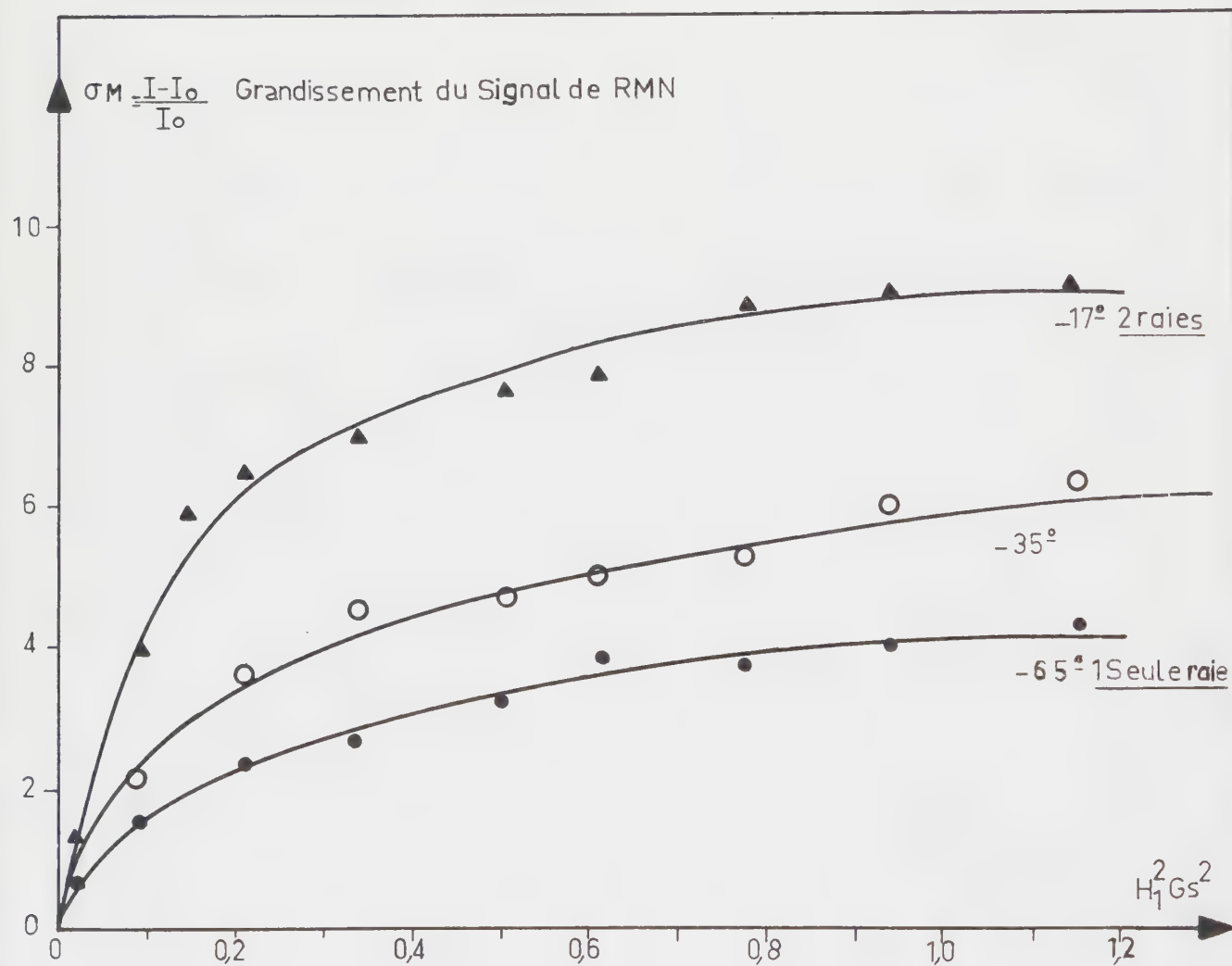
Pour comparer à température ambiante les courbes  $\sigma_M = f(P)$  obtenues pour différentes concentrations en benzène, nous avons normalisé ces courbes en prenant pour valeur 1, la valeur limite de grandissement pour  $P$  infinie (fig. IV.17). Nous avons ainsi montré que les formes des courbes  $\sigma_M = f(P)$  ou  $\sigma_M = f(H_1^2)$  étaient indépendantes de la concentration et se trouvaient même être similaires à celle des protons propres, seules les valeurs limites variant d'un cas à l'autre. Cette similitude est encore vérifiée pour les températures inférieures à la température de congélation.

#### D - Coke de Faulquemont 500

Ce coke de charbon naturel contient également des protons (4,75%) dont le spectre RMN se superpose à celui des protons des molécules adsorbées.

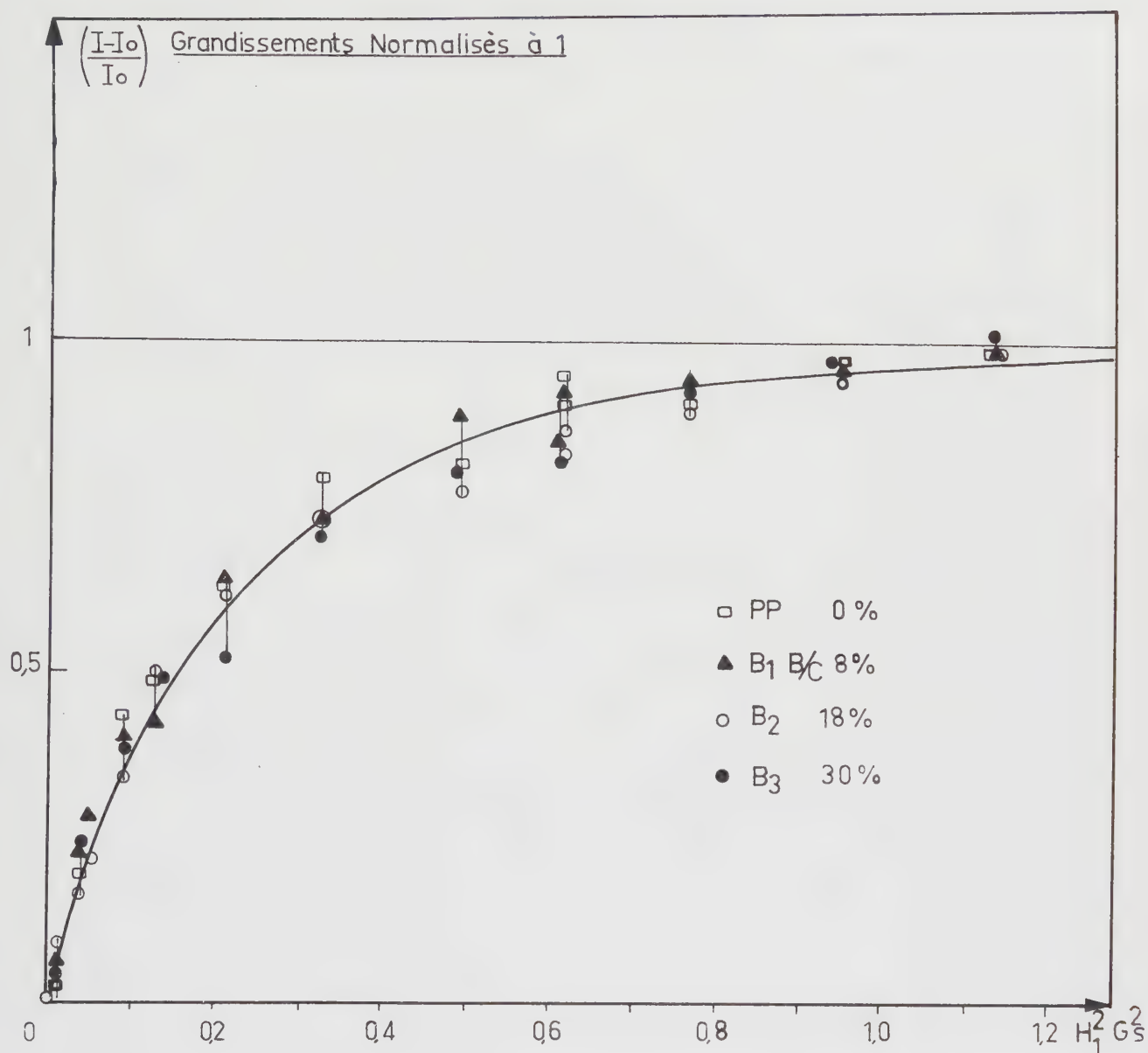


IV15 GFEC 400 + Benzène  $B/C=0,7$   
( $<10\mu$ )  $T=300^\circ K$



#### IV 16 Polarisation Dynamique

GFEC 400 < 10  $\mu$  + Benzène  $B/C = 0,73$



#### IV 17 Polarisation Dynamique

GFEC 400 D + Benzène ( $< 10\mu$ )  $T = 300^\circ K$

La grande concentration en fer due aux impuretés naturelles du charbon de départ provoque un raccourcissement systématique des temps de relaxation et un élargissement des raies.

Le coke étudié a été broyé jusqu'à obtenir des grains de diamètres inférieurs à 100  $\mu$ .

#### Protons propres

Ces protons donnent un spectre intense de largeur  $\Delta H = 4,7$  Gs entre les extrema de la dérivée, indépendante de la température.

Comme dans le GFEC 400, ces protons ne seront pas visibles dans les conditions habituelles d'observation des protons adsorbés au spectromètre large bande tant que la largeur de ceux-ci sera inférieure à 2 gauss.

Le temps de relaxation des protons propres mesuré par saturation est de 3 ms et, là aussi, le signal des protons propres sera visible par une brutale décroissance au début de la courbe de retour à l'équilibre après un passage adiabatique.

On peut remarquer que leur nombre est d'après les analyses chimiques de  $3 \cdot 10^{22}$  protons par gramme de charbon alors que le benzène en contient environ  $5 \cdot 10^{22}$  par gramme. Un échantillon caractérisé par le rapport B/C = 0,5 contient donc environ autant de protons de constitution du charbon que de benzène. Leur contribution au signal de passage adiabatique est cependant bien inférieure à celle du benzène car, leur largeur  $\Delta H$  étant bien supérieure à  $H_1$ , champ tournant de radio-fréquence, leur signal est réduit environ dans le rapport  $\frac{H_1}{\Delta H}$  (cf. annexe ).

#### Benzène adsorbé sur le F 500

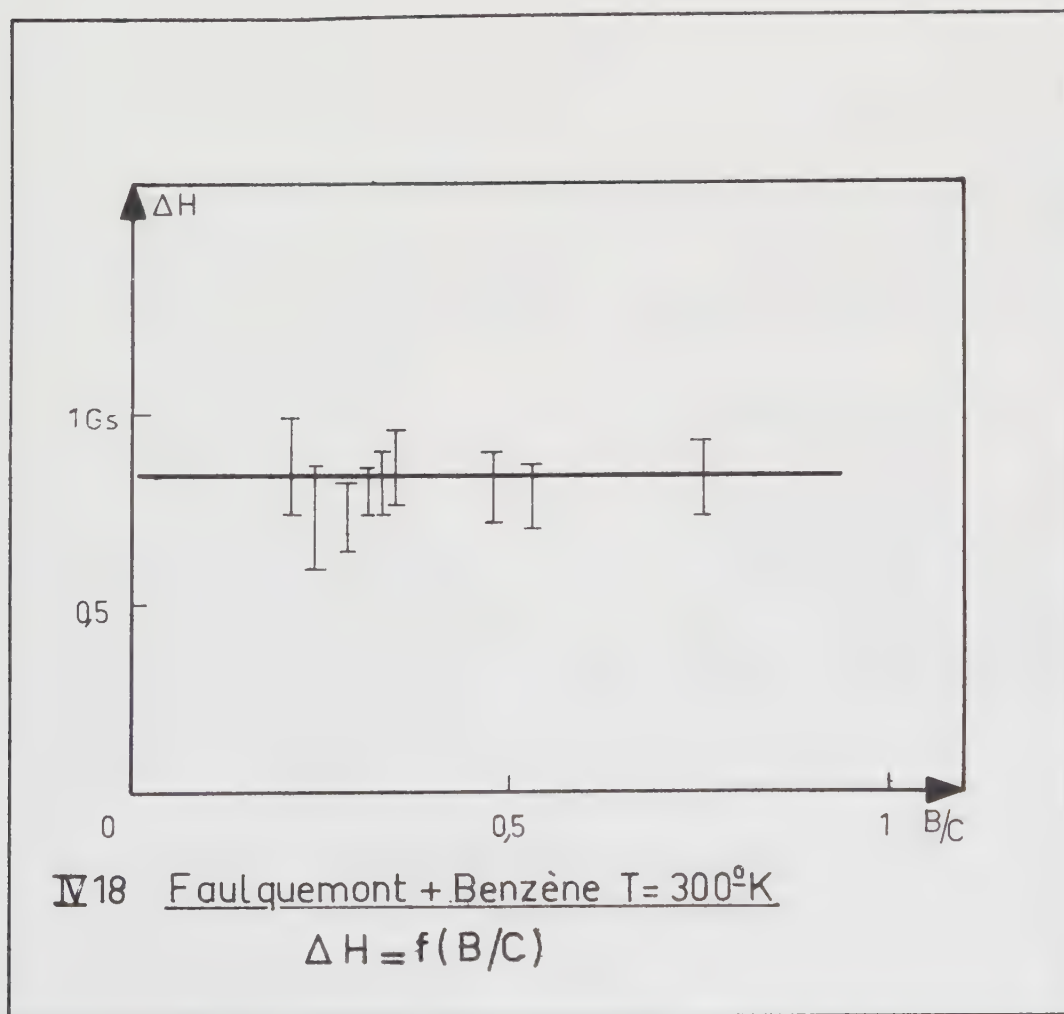
##### I - Températures supérieures à + 5°C.

La forme des signaux de RMN montre que le benzène s'adsorbe assez rapidement : en quelques heures, une phase, dont le temps  $T_1$  est relativement court, apparaît. On peut cependant rapprocher les résultats obtenus sur du benzène adsorbé sur le F 500 de ceux obtenus sur le benzène adsorbé sur le GFEC 400 ( $< 100 \mu$ ).

### Largeur de raie

Sur le spectromètre large bande, toutes les raies de benzène sont relativement larges, bien supérieures à l'inhomogénéité du champ  $H_0$ . Dans le domaine de concentration étudié, c'est-à-dire  $B/C = 0,2$  à  $B/C = 1$ , et à la température ambiante, les spectres observés sont simples, les raies semblent uniques de largeur  $\Delta H \approx 700$  mgauss indépendante du rapport  $B/C$  du moins aux erreurs expérimentales près (fig. IV.18). Les raies ont un comportement de solides aux temps de relaxation courts et ne sont pas déformées par les conditions d'enregistrement.

Ces largeurs importantes observées correspondraient à des temps de relaxation spin-spin de l'ordre de  $50 \mu s$ .



### Temps de relaxation spin-réseau

A la température ambiante, de  $B/C = 0,2$  à  $B/C = 1$ , la situation est semblable à celle trouvée dans le GFEC 400 ( $< 100 \mu$ ) : en dehors d'une phase au  $T_1$  très court due aux protons propres et peut-être à la première monocouche, deux phases sont en présence, l'une au temps de relaxation  $T_{1c}$  de l'ordre de 35 ms indépendant de la concentration en benzène, l'autre au temps de relaxation  $T_{1l}$  qui varie de 110 ms à 220 ms quand  $B/C$  passe de 0,3 à 1.

De  $B/C = 0,2$  à  $B/C = 0,3$ , la phase au temps court  $T_{1c}$  est la seule présente, la disparition de la phase au temps long  $T_{1l}$  se faisant de façon très reproductible pour 4 séries d'échantillons, pour la valeur  $0,30 < B/C < 0,35$  (fig. IV.19).

Quand la température augmente de  $20^\circ\text{C.}$  à  $100^\circ\text{C.}$ , les deux phases ou la phase unique subsistent, les  $T_{1c}$  ne varient pratiquement pas mais les  $T_{1l}$  quand ils existent, diminuent de moitié environ, les courbes de décroissance de  $T_{1l}$  avec la température s'étageant en fonction du rapport  $B/C$  (fig. IV.20) et pour les échantillons les moins concentrés en benzène, à  $100^\circ\text{C.}$ , le  $T_{1l}$  est du même ordre de grandeur que le  $T_{1c}$  : par exemple pour  $B/C = 0,4$ , ils valent respectivement 60 et 35 ms à  $90^\circ\text{C.}$ .

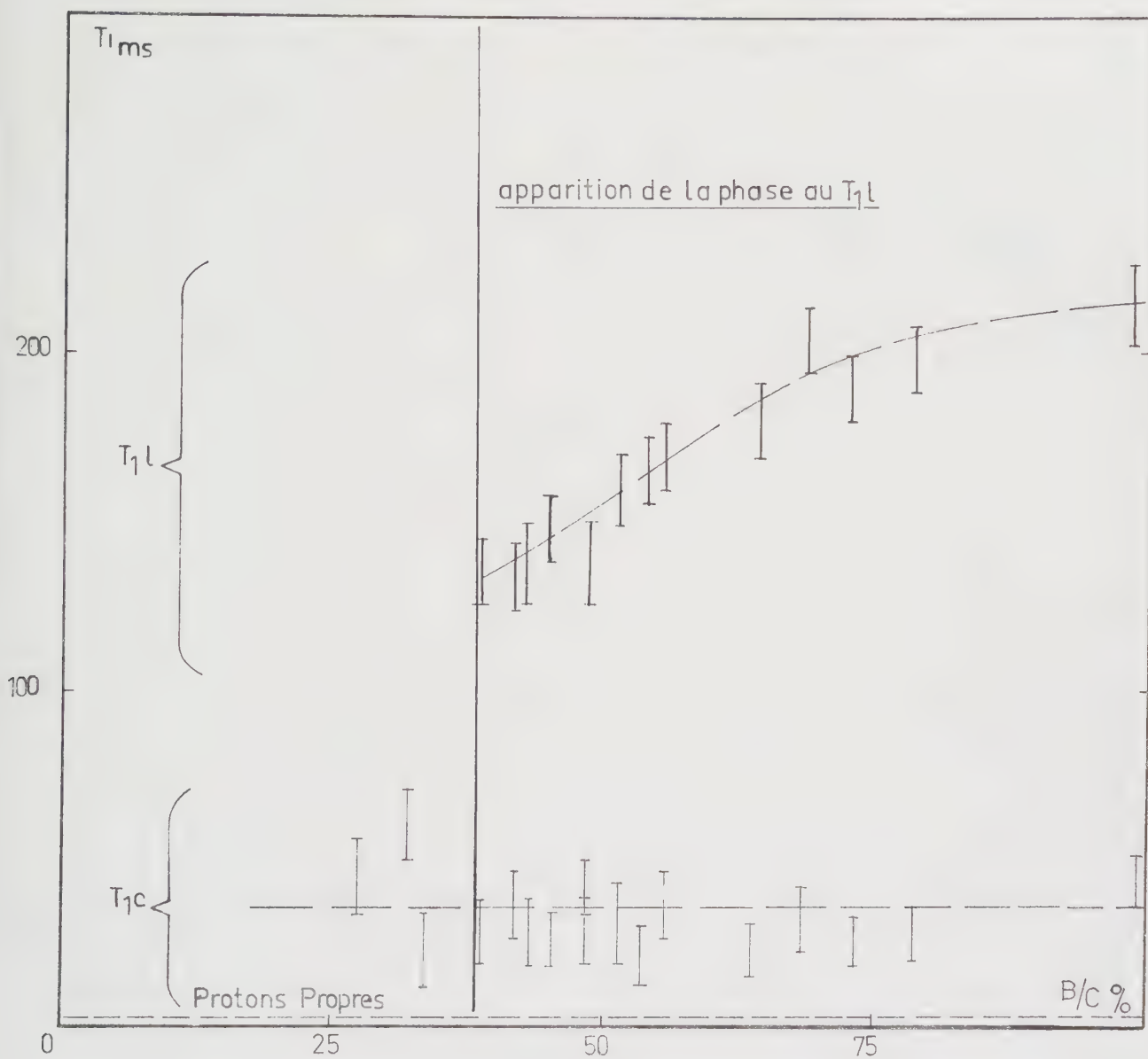
## II - Basses températures

### Largeur de raie

Quand la température est inférieure à  $+ 5^\circ\text{C.}$ , la raie de RMN s'élargit, mais la transition au point de congélation, n'est pas brutale, la largeur étant déjà importante à  $T > 5^\circ\text{C.}$ . La raie s'élargit donc lentement et passe de 800 m G à 2,5 gauss lorsque la température passe de  $+ 5^\circ\text{C.}$  à  $- 50^\circ\text{C.}$  A partir de  $- 50^\circ\text{C.}$ , la largeur a atteint le palier du benzène gelé et le suit comme dans le GFEC 400 (fig. IV.21).

### Temps de relaxation spin-réseau.

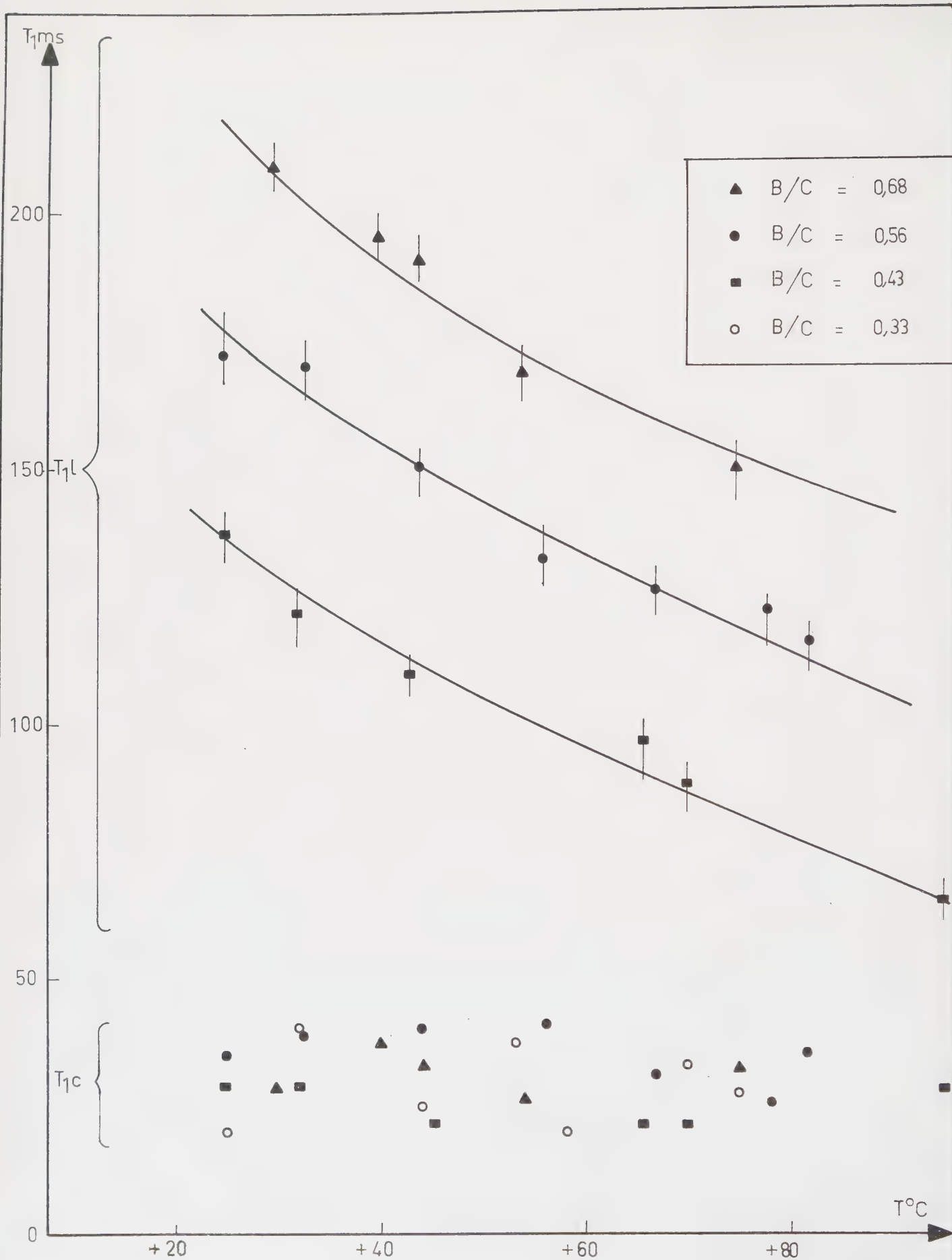
En passage adiabatique, la transition par le point de congélation est très brutale. En effet on passe de façon discontinue d'une décroissance somme de 3 exponentielles (protons propres + première monocouche  $T_1 \sim 3$  ms; phase liée  $T_{1c} \sim 30$  ms; phase presque libre  $T_{1l} \sim 300$  ms)



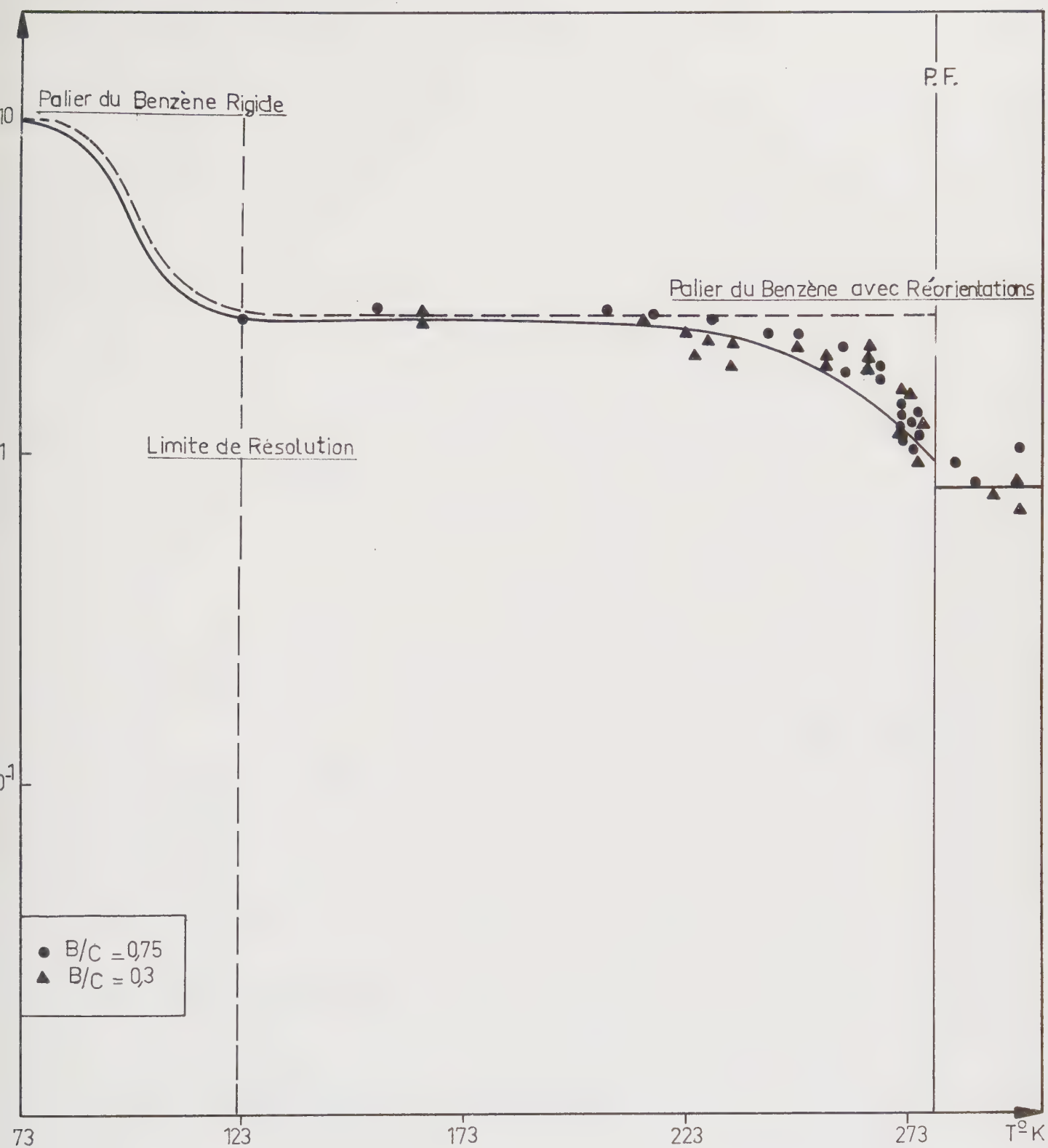
IV19 Faulquemont 500 + Benzène

$T = 300^\circ\text{K}$

$$T_1 = f(B/C)$$



IV20 Faulquemont 500 + Benzène  $T_1 = f(T^{\circ}\text{C})$

$\Delta H G_s$ 

à une somme de 2 exponentielles: protons propres + première monocouche  $T_1 \sim 3$  ms, benzène pur  $T_1 \sim 3$  s. Cette phase au  $T_1$  très long suit ensuite quand la température diminue, la loi de variation du  $T_1$  du benzène "libre" adsorbé sur le GFEC 400. Pour cette phase, le charbon n'a plus aucune influence (fig. IV.22).

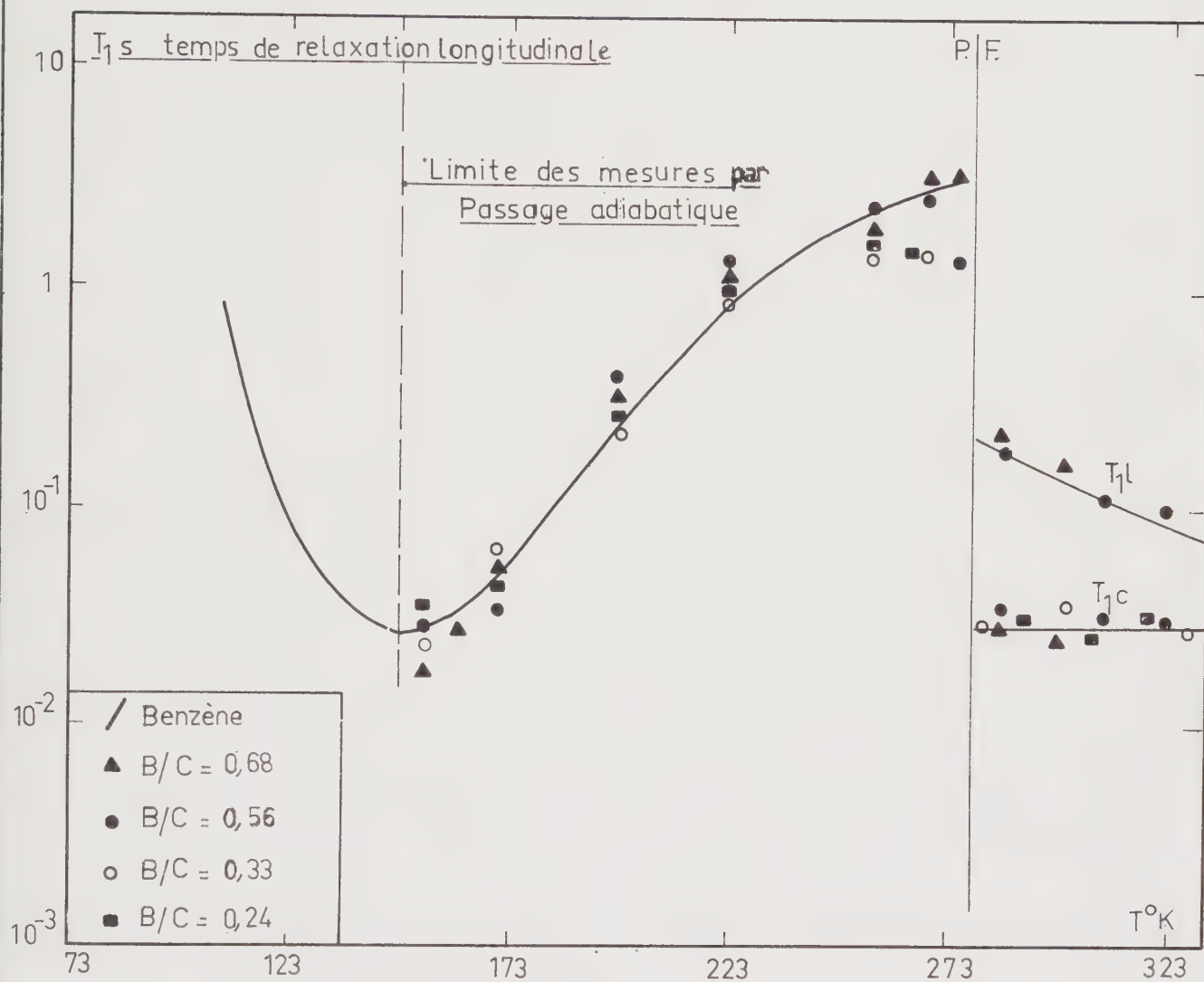
### III - Polarisation dynamique

De même que dans le GFEC 400, on observe par polarisation dynamique un effet solide pour les protons de constitution du coke de Faulquemont 500 et pour les protons du benzène adsorbé.

En fonction du champ  $H_1$  d'hyperfréquence permettant de saturer la transition à  $\nu_e - \nu_n$ , le grandissement  $\sigma_M$  des signaux de RMN sont représentés sur la figure IV.23.

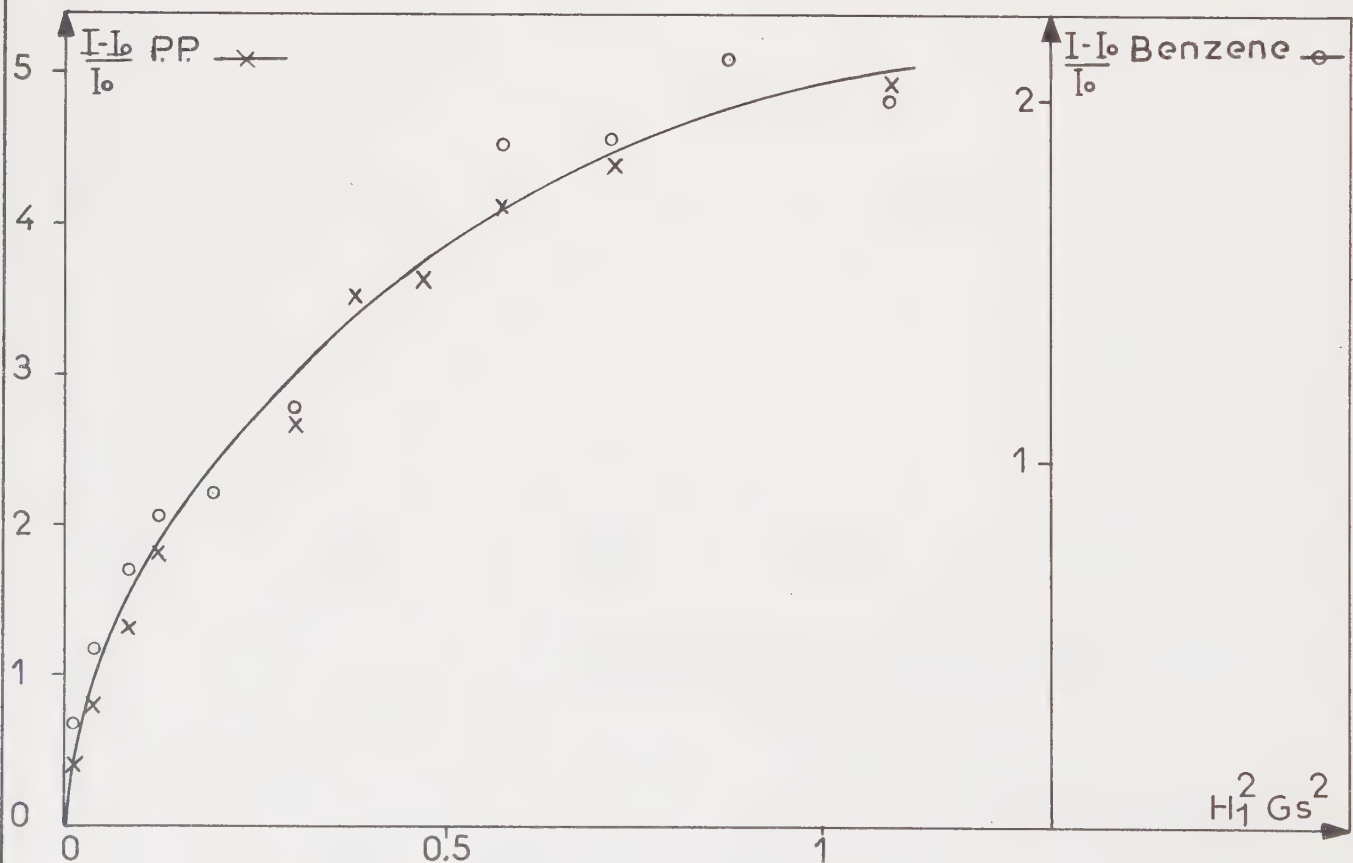
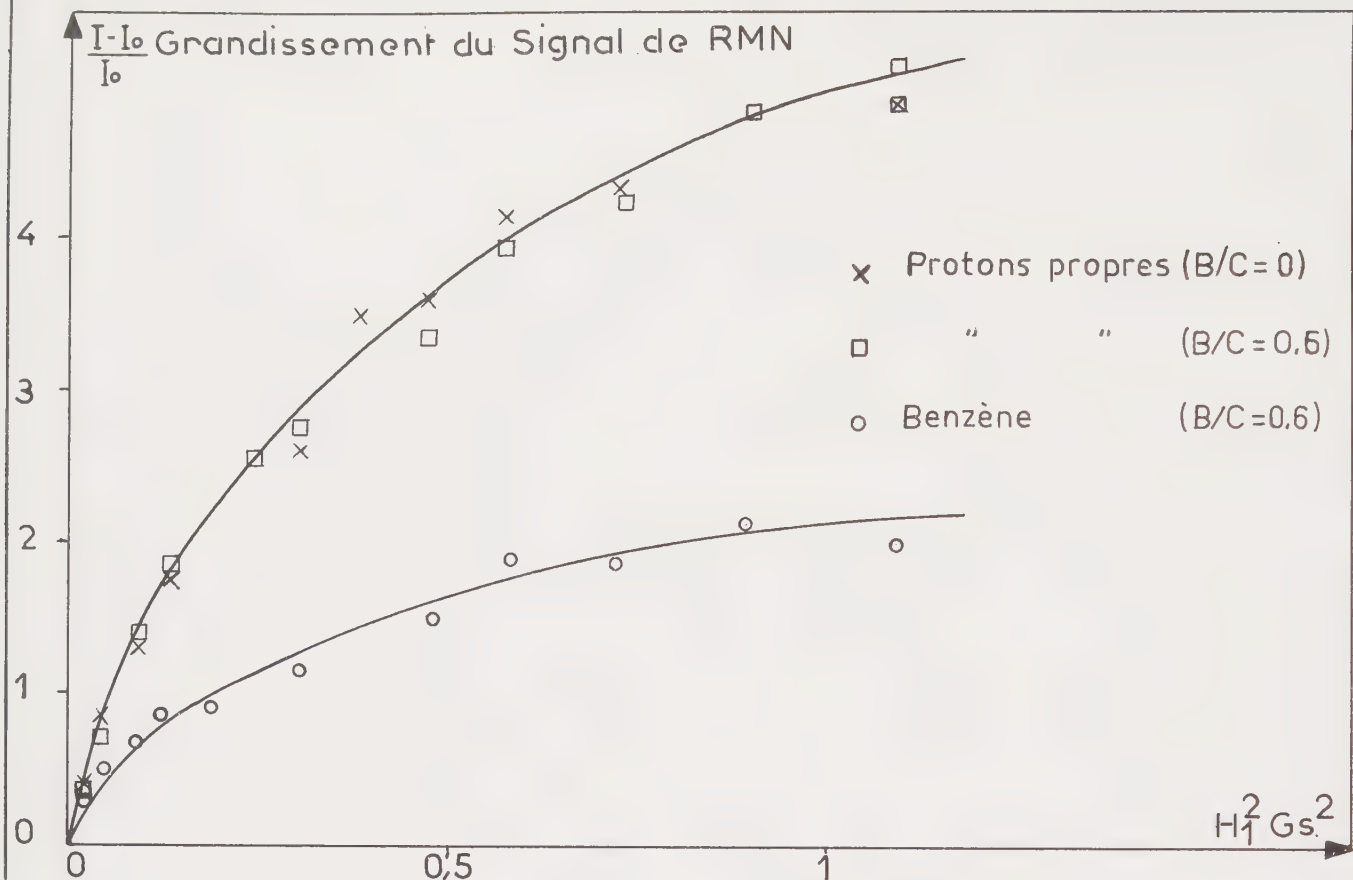
Remarquons que :

- les courbes  $\sigma_M = f(H_1^2)$  des protons propres et celle des protons du benzène adsorbé sont affines l'une de l'autre comme dans le GFEC 400.
- les grandissements limites ne sont pas atteints pour la puissance maximum disponible correspondant à un champ tournant  $H_1$  de 1,1 Gauss, alors que dans le GFEC 400 le palier est atteint pour des puissances plus faibles. On peut observer que la situation est identique en ce qui concerne les courbes de saturation des raies de RPE : la raie du GFEC 400 est nettement saturée pour la valeur limite de  $H_1$  alors que le signal de R.P.E. du F 500 commence à peine à décroître pour cette puissance, cette différence provenant des différences existant entre les paramètres de relaxation et d'inhomogénéité des raies de résonance des centres paramagnétiques contenus dans les deux carbones (fig. IV.24).
- Les grandissements limites semblent plus faibles que dans le GFEC 400 : 5 au lieu de 25 pour les protons propres.



IV22 Faulquemont 500 + Benzène

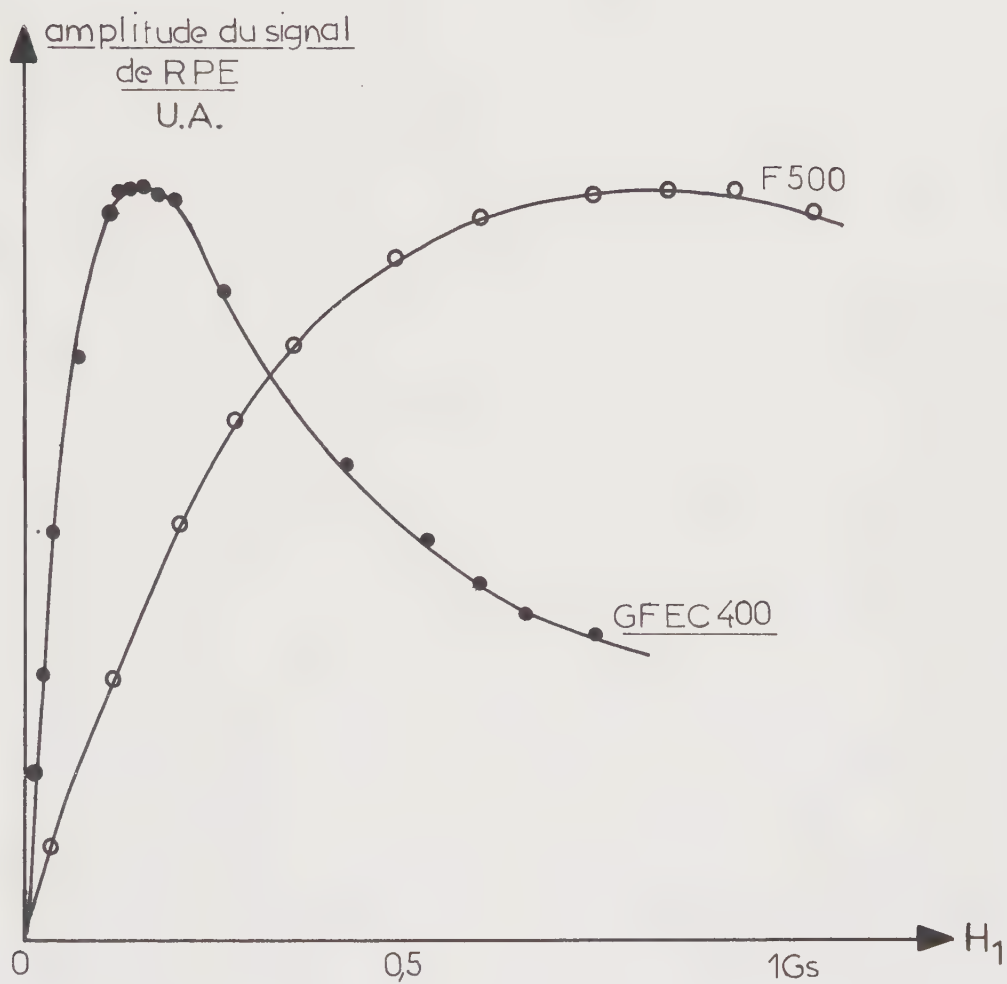
$$\underline{T_1 = f(T^\circ K)}$$



IV23 Polarisation Dynamique

Faulquemont 500+Benzène  $T=300^\circ K$

Transition  $V_e - V_n$  saturée



IV 24 Saturation des raies de RPE

$T = 300^\circ\text{K}$

## CHAPITRE V

### INTERPRETATION

#### Charbon actif de noix de coco

Dans le charbon actif de noix de coco, l'ensemble des résultats permettent de conclure que le benzène adsorbé se trouve dans un ensemble de pores capillaires.

La largeur  $\Delta H$  de raie de RMN du benzène adsorbé sur ce charbon actif observée à haute température est beaucoup plus grande que celle qu'on pourrait déduire du  $T_2$  mesuré au spectromètre à impulsions : ceci ne peut s'expliquer que par une structure inhomogène de la raie, telle que nous l'avons définie au sujet de la RPE dans le GFEC 400, c'est-à-dire que la raie est due à un ensemble de "paquets de spins" indépendants les uns des autres, pour lesquels on peut définir une largeur  $\Delta H_{ss}$  de raie individuelle et par suite un temps de relaxation spin-spin  $T_2$  et un temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ . Les fréquences centrales de résonance de ces paquets de spins présentent une distribution due à la distribution du champ local créé par une cause extérieure au système de spins. Dans notre cas cette distribution est d'origine diamagnétique comme cela a pu être démontré par le travail de Mme Gradsztajn (1968) étudiant en RMN haute résolution des molécules adsorbées sur un charbon actif identique. A haute température, par exemple à température ambiante, on observe un rapport  $T_2/T_2^*$  où  $T_2$  est le temps de relaxation spin-spin mesuré et  $T_2^*$  est déduit de la largeur de raie, tel que  $T_2/T_2^* = 10^{-2}/5.10^{-3} = 20$ . Ce rapport est l'inverse du rapport  $(\Delta H)_{ss} / \Delta H$  et dans ce cas nous savons par le travail d'Alquié (1967) que  $\Delta H$  est bien la largeur  $(\Delta H)_{c.l.}$  de la distribution des champs locaux soit 100 milligauss environ. Cette distribution est pratiquement indépendante de la température et tant que les "paquets de spins" sont étroits par rapport à  $\Delta H$ , la raie observée aura  $(\Delta H)_{c.l.}$  pour largeur, indépendante de la température d'où le palier observé pour les températures supérieures à 200°K.

La largeur de raie des paquets et leur  $T_2$  sont déterminés par les interactions dipolaires entre spins nucléaires, modulées par le mouvement des molécules et dépendent donc de la température. Quand la température diminue, les mouvements se ralentissent,  $T_2$  diminue alors que  $(\Delta H)_{s.s.}$  grandit. Quand  $(\Delta H)_{s.s.}$  devient non négligeable devant  $(\Delta H)_{c.l.}$ , la forme de la raie observée qu'on peut calculer comme étant le produit de convolution de la distribution des champs locaux par la fonction de forme des paquets de spins, dépend également de  $(\Delta H)_{s.s.}$  et varie donc avec la température, ce qu'on observe sur la raie fine dans la zone de transition.

Ce caractère inhomogène de la raie de résonance nucléaire du benzène adsorbé a pu être confirmé par une étude de la saturation de cette raie par le champ de radio-fréquence (Théveneau 1968).

Nos résultats sont très semblables à ceux obtenus pour du benzène adsorbé sur un charbon actif par Thompson, Resing et Krebs (1965) et nous pouvons adopter leur méthode de calcul de la transition d'une raie fine de 100 mGs à 1,5 Gs de "phase mobile" à une raie large de "phase rigide" dont la largeur est égale à celle du benzène gelé, 2,7 Gs, par l'intermédiaire d'une zone où les deux raies coexistent. Cette transition peut être expliquée comme due à une distribution des temps de corrélation des molécules : chaque fois qu'un spin nucléaire a un  $\tau$  égal ou inférieur au  $\tau_c$  critique du réseau rigide, il ne contribue plus à la raie moyenne de la phase mobile mais à celle du réseau rigide. Thompson, Resing et Krebs expliquent ainsi l'évolution du  $T_2$  et de la population de la "phase mobile". Par contre, ils ne considèrent pas que cette transition corresponde à un véritable changement de phase au sens thermodynamique, c'est-à-dire à un véritable gel. Sans changer leur mode de calcul, il est cependant possible d'imaginer que le benzène est, au-dessus de 200°K, dans un état de liquide surfondu comme il est fréquent de le rencontrer dans les liquides contenus dans des capillaires de faible diamètre.

A 200°K, début de la transition, il y a gel du benzène inclus dans les pores de plus gros diamètres, puis ce gel atteint progressivement les pores plus fins et à 150°K, tout le benzène est gelé et présente donc une

raie de même largeur que le benzène libre dans lequel les molécules subissent des réorientations rapides autour de leur axe d'ordre 6 soit 2,7 Gauss. L'idée de distribution des temps de corrélation n'est pas exclue puisqu'elle rend bien compte de la transition, mais l'origine de cette distribution serait due à la distribution des diamètres de pores. Higuti et Iwagami (1952), ont établi, dans une étude de condensation capillaire, d'ailleurs citée par Thompson, Resing et Krebs (1964) une formule qui permet de calculer l'abaissement  $T_o - T$  du point de congélation d'un liquide contenu dans un capillaire de diamètre  $r$ , connaissant la densité  $\rho$ , la chaleur latente  $\Delta L$  de fusion et la tension superficielle  $\sigma$  du liquide surfondu à la température  $T$  par la formule :

$$\frac{T_o - T}{T_o} = \frac{2 \sigma M}{\rho r \Delta L} \quad \text{où } M \text{ la masse moléculaire du liquide.}$$

Par cette formule, on ne peut connaître exactement la distribution de ces diamètres car les grandeurs  $\rho$ ,  $\sigma$  et  $\Delta L$  ne sont pas connues pour le liquide à 200°K. Si on prend pour ces grandeurs les valeurs connues à 300°K soit

$$\rho = 0,88 \text{ g/cm}^3$$

$$\sigma = 30 \text{ dynes/cm}$$

$$\Delta L = 2,35 \text{ Kcal/mole}$$

et comme limites de la transition 200 et 150°K, on trouve une distribution des diamètres des pores comprise entre 20 et 35 Å. Ces valeurs semblent grandes car, si comme cela est probable dans ce charbon activé, les pores se présentent sous forme de longs canaux, ils seraient visibles en microscopie électronique, ce qui n'a pas été observé. D'autre part, elles sont notablement plus grandes que les valeurs données par les isothermes d'adsorption 7 à 10 Å, mais là, c'est peut-être l'interprétation en termes de condensation capillaire qui peut être mise en cause car il est difficile de donner une signification physique aux notions de ménisque, d'angle de contact ou de tension superficielle dans des pores de si faible diamètre et pour des molécules de diamètre 5 Å.

Remarquons également que le blocage des réorientations des molécules de benzène gelé, observable par la variation de la largeur de raie de 2,7 à 9 gauss dans le benzène libre à 90°K est également abaissé vers

les basses températures pour le benzène inclus dans les pores du charbon de noix de coco. En effet, la largeur est encore de 2,7 Gs à 61°K mais de 7 Gs à 20°K. Il n'est pas possible de préciser actuellement quelle est la température de transition et si à 20°K, la raie a une largeur de 7 Gs parce que la transition n'est pas terminée ou parce qu'il y a réduction du second moment de la raie due à un empilement moins compact dans les capillaires que dans le benzène gelé. Cette deuxième hypothèse a été adoptée par Kvlividze (1967) dans le cas de l'eau adsorbée sur un gel de silice qui présente à 93°K un second moment plus faible que celui de l'eau libre (31 au lieu de 37 Gs<sup>2</sup>), mais il n'est pas actuellement possible de trancher, aucune hypothèse ne permettant de déterminer quel pourrait être l'abaissement de température correspondant à cette transition. Le même abaissement de température que pour le gel amènerait la seconde transition de 0°K à 20°K ce qui n'est pas vérifié puisque à 20°K la largeur est déjà de 7 Gs. D'ailleurs il n'y a guère de raison pour que les phénomènes qui empêchent la congélation agissent de la même façon pour empêcher le blocage des réorientations moléculaires. Il reste que le déplacement vers les basses températures de la congélation et du blocage des réorientations peuvent être interprétés en termes de capillarité dans des pores de diamètre compris entre 10 Å et 20 Å environ.

Le temps de relaxation spin-réseau du benzène est plus difficile à interpréter. En effet, si le palier de  $T_1$  en fonction de la température de 300°K à 200°K peut s'expliquer par la présence des centres paramagnétiques aux temps de relaxation très courts qui servent d'intermédiaire de relaxation entre les spins nucléaires du benzène et le réseau, et l'ordre de grandeur du  $T_1$  mesuré n'est pas en contradiction avec les concentrations en spins électroniques supposées dans l'adsorbant, par contre l'apparition d'une deuxième phase à plus basse température, là où apparaît la deuxième phase pour  $T_2$  ne peut s'expliquer, d'autant que cette deuxième phase pour  $T_1$  subsiste alors que pour  $T_2$  elle disparaît à la fin de la transition.

Même si la décroissance non exponentielle pouvait s'interpréter non comme une somme de deux exponentielles mais d'après la théorie de Blumberg (1960) sur la relaxation par les centres paramagnétiques et

limitée par la diffusion de spins, mais comme une courbe dont la décroissance est en  $t^{1/2}$  pour le début de la courbe en  $t$  et une courbe en  $e^{-t/T_1}$  pour les temps plus longs, on ne voit pas comment la diffusion moléculaire ne jouerait pas un rôle encore plus important à plus haute température que la diffusion de spins en dessous de la transition.

Des résultats, en tous points identiques à ceux présentés dans ce travail ont été longuement discutés par Thompson, Krebs et Resing (1965) qui n'ont pu aboutir à une explication cohérente. Nous nous voyons donc obligés de constater, également pour notre part, qu'aucune interprétation satisfaisante ne peut être proposée du moins en l'état actuel des expériences et des résultats.

#### Coke de saccharose

L'ensemble des résultats concernant le coke de saccharose GFEC 400, permet d'établir le modèle suivant.

Le coke se présente sous forme de grains dont la surface montre des anfractuosités de très gros diamètres, des macropores très nombreux dans le coke grossièrement broyé ( $<100\mu$ ) mais qui disparaissent en partie lors du broyage ( $<10\mu$ ). Dans ces macropores viennent déboucher des micropores de diamètre de l'ordre de  $100 \text{ \AA}$  ou plus petits et dont la surface constitue l'essentiel de la surface offerte à un gaz. Dans le ( $<100\mu$ ), tous ces micropores ne sont pas accessibles à tous les gaz ou ne sont que difficilement accessibles, mais dans le ( $<10\mu$ ) cette accessibilité est complètement ouverte et rapide, du moins pour le benzène à la température ambiante.

Lors d'adsorption de benzène, celui-ci pénètre immédiatement dans les macropores, et dans les micropores du ( $<10\mu$ ) mais lentement dans les seuls micropores ouverts du ( $<100\mu$ ).

1) Les molécules de benzène s'adsorbent donc en une première couche statistiquement monomoléculaire tant que la quantité totale de vapeur de benzène en contact avec le charbon est inférieure au pseudo-palier de l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire environ 12% en poids de benzène

sur poids de carbone pour le ( $<10\mu$ ). Il est évident que cette première couche ne peut être envisagée comme un recouvrement uniforme d'épaisseur monomoléculaire de la surface offerte, d'autant plus que la forme de l'isotherme d'adsorption indique la formation des "couches supérieures" avant que la première ne soit complète. Le recouvrement se fait sans doute par "paquets" ou amas de molécules, à des sites bien déterminés de la surface, d'autres sites de moindre énergie ne se recouvrant que pour de plus grandes quantités et ne concerneront que les "couches supérieures". Nous désignerons par la suite par couche statistiquement monomoléculaire, cette première couche adsorbée sur les sites d'énergie d'adsorption maximum. Cette couche monomoléculaire est essentiellement intérieure aux micropores dans le ( $<10\mu$ ) où ceux-ci constituent presque toute la surface; dans le ( $<100\mu$ ) la surface offerte par les macropores n'est plus négligeable car ceux-ci sont plus nombreux alors que les micropores ouverts sont moins nombreux que dans le ( $<10\mu$ ).

Par résonance magnétique nucléaire, cette couche monomoléculaire se présente sous forme d'une phase dont la largeur de raie de l'ordre de 400 mG ne peut être due qu'à des interactions entre spins nucléaires modulées par les mouvements des molécules. On peut essayer de se faire une idée de ces mouvements en comparant la valeur de  $\Delta H$  observée à celles déduites des différents modèles.

Dans les calculs de seconds moments des raies de RMN par la méthode de Van Vleck pour un réseau rigide, deux termes sont à considérer : la contribution intra et la contribution intermoléculaire. La contribution intramoléculaire est facilement calculée pour une poudre polycristalline où toutes les orientations sont permises dans l'espace pour le vecteur reliant deux des spins nucléaires. Ce calcul nécessite la seule connaissance de la molécule, de sa forme et de ses dimensions. On calcule le second moment intramoléculaire exprimé en Gauss<sup>2</sup> par la formule :

$$S_{\text{intra}} = \frac{18}{5} \mu^2 N^{-1} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6} = 715,9 N^{-1} \sum_{j>k} r_{jk}^{-6}$$

où  $\mu$  est le moment magnétique nucléaire du proton  
 $r_{jk}$  est la distance des noyaux j et k exprimée en Å  
 $N$  est le nombre des noyaux interagissant dans la molécule

Dans le cas du benzène, en prenant pour la distance de 2 hydrogènes voisins  $r = 2,473 \text{ Å}$ , on trouve  $S_{\text{intra}} = 3,1 \text{ G}^2$ .

Gutowsky et Pake (1950) ont montré que dans le cas où la molécule, dans son réseau rigide, subit des rotations ou des réorientations rapides autour d'un axe perpendiculaire au plan de la molécule, la contribution intramoléculaire est réduite dans le rapport 1/4 soit  $0,775 \text{ G}^2$  pour le benzène. Par contre dans le cas de rotation isotrope, cette contribution est complètement annulée.

La contribution intermoléculaire est plus complexe à calculer.

Dans le cas d'un réseau cristallin, le calcul est possible à condition de connaître sa structure et d'en déduire les directions et les distances entre les vecteurs reliant les spins entre eux. Ainsi dans le benzène polycristallin rigide dont on connaît la structure, on calcule  $S_{\text{inter}} = 6,5 \text{ Gs}^2$ .

Si les molécules subissent des rotations ou des réorientations rapides, le calcul est plus compliqué mais toujours possible si on connaît la structure cristalline. Andrew donne pour le benzène subissant des réorientations autour de son axe d'ordre 6 et en se limitant aux 37 paires de protons distantes de moins de  $5 \text{ Å}$ , un second moment intermoléculaire de  $0,9 \text{ Gs}^2$  ( $\pm 0,5 \text{ Gs}^2$ ). Ainsi le second moment du benzène polycristallin est bien expliqué comme étant la somme de  $S_{\text{inter}} + S_{\text{intra}}$ . Dans le cas d'une rotation quasi isotrope des molécules et lorsque la structure est inconnue, on peut supposer que les molécules sont réparties régulièrement par exemple aux sommets d'un réseau cubique de côté a. Le calcul se fait en supposant que tous les protons sont situés aux centres de leurs molécules, on a la formule :

$$S_{\text{inter}}^{\text{isotrope}} = 358,1 N_0 \sum_{i=1}^{\infty} N_i R_i^{-6} \text{ Gs}^2$$

$N_i$  est le nombre des  $i^{\text{èmes}}$  voisins

$N_0$  est le nombre de protons d'une molécule

$R_i$  est la distance entre le centre d'une molécule et celui de sa  $i^{\text{ème}}$  voisine.

Dans le cas d'un réseau cubique de côté  $a$  en se limitant aux molécules distantes de  $a\sqrt{3}$  ou moins, la formule s'écrit :

$$S = 358,1 \times 6^2 \times 7,8 a^{-6} \sim 10^5 a^{-6}$$

Expérimentalement, la largeur observée est de 400 mG. Si la raie était de forme purement gaussienne comme dans les solides rigides, son second moment serait donné par la formule :

$$S = \frac{(\Delta H)^2}{4}$$

soit  $0,04 \text{ Gs}^2$ . En fait la raie n'est pas purement gaussienne et on peut, mais avec peu de précision, déterminer un second moment expérimental de l'ordre de  $0,6 \text{ Gs}^2$ . Ce second moment est plus faible que la contribution intramoléculaire dans le cas d'un mouvement de réorientation des molécules autour de leur axe d'ordre 6. Le mouvement moléculaire est donc certainement plus important. Si on suppose que les molécules peuvent effectuer des rotations quasi isotropes, on peut appliquer la formule précédente donnant la contribution intermoléculaire au second moment, seule contribution non nulle. On en déduit une distance moyenne entre les centres de 2 molécules voisines de  $5,5 \text{ \AA}$  - ce qui revient pratiquement à un empilement assez compact et des distances moyennes entre centres de molécules peu différentes de celles observées dans le benzène solide.

Ce mouvement rapide des molécules pourrait être une cause de la relaxation spin-réseau, mais donnerait des temps de relaxation  $T_1$  très longs. La valeur observée de 8 ms, égale à celle trouvée pour les protons propres du charbon, montre que le processus de relaxation prédominant dans cette phase est le même que celui provoquant la relaxation des protons propres, c'est-à-dire les centres paramagnétiques dont le temps de relaxation spin-réseau  $T_{1e} = 4 \cdot 10^{-6}$  sec. et qui servent d'intermédiaires pour les échanges d'énergie avec le réseau. En effet on ne peut expliquer

autrement l'observation d'un temps  $T_1$  aussi court dans un solide. L'interaction directe spins nucléaires - spins électroniques n'est cependant pas suffisante : un spin nucléaire situé à 13 Å d'un centre électronique (demi-distance moyenne de 2 centres donnée par le nombre de centres  $6.10^{19}$  par gramme) aurait une probabilité :

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{3}{10} \times \frac{1}{T_{1e}} \times \frac{H_e}{H_o} = \frac{3}{10} \times \frac{1}{T_{1e}} \times \left[ \frac{g\beta}{r^3 H_o} \right]^2$$

où  $H_e = \frac{g\beta}{r^3}$  = champ magnétique créé à la distance  $r$  par l'électron

$T_{1e}$  = temps de relaxation spin électronique-réseau

$H_o$  = champ directeur

En prenant  $T_{1e} = 4.10^{-6}$  sec.

$H_o = 3.000$  Gauss

$g = 2$  et  $\beta = 10^{-20}$

$r = 13$  Å

On trouve  $T_{1n} = 1$  seconde.

Par ce seul processus de relaxation, les protons présenteraient une très large distribution de temps de relaxation de quelques millisecondes à une seconde selon leur distance à l'électron le plus proche. C'est le processus de diffusion de spin qui joue un rôle important en uniformisant les probabilités de relaxation : la distance habituellement désignée par  $b$ , entre l'électron et le proton, telle que celui-ci ait une probabilité égale de se relaxer directement par le spin électronique et par une chaîne de protons par diffusion de spin peut être calculée par la formule :

$$b = (C/D)^{1/4}$$

où  $C = \frac{3}{10} \cdot \frac{1}{T_{1e}} \cdot \left[ \frac{g\beta}{H_o} \right]^2 = W_{ne}(r) \cdot r^6$

où  $W_{ne}(r)$  est la probabilité pour qu'un proton à la distance  $r$  de l'électron voie son spin retourné lors d'un retournement du spin électronique et  $D$  le coefficient de diffusion de spin qu'on peut estimer à  $a^2 T_{2n}$  où  $a$  est la distance entre 2 protons voisins et  $T_{2n}$  le temps de relaxation spin-spin nucléaires.

Dans notre cas, la distance entre protons est de  $3 \text{ \AA}$  et  $T_{2n}$ , donné par la largeur de raie des protons propres, est de  $2.10^{-5}$  seconde.

On trouve ainsi  $b = 3 \text{ \AA}$ .

Au-delà de  $b$ , la probabilité pour qu'un spin soit renversé directement par le spin électronique est plus faible que la probabilité pour qu'il soit renversé par l'intermédiaire de la diffusion de spins. On peut donc estimer que celle-ci joue un rôle déterminant et le temps de relaxation de l'ensemble des protons est donné par la formule :

$$\frac{1}{T_1} = 4 \pi N_s \frac{C}{b^3} \approx \frac{1}{100} \quad T_1 \approx 10 \text{ ms},$$

qui est bien de l'ordre de grandeur du temps de relaxation mesuré.

La première monocouche ayant ce même temps de relaxation, on peut en conclure que la diffusion de spins se poursuit entre les protons de constitution du solide et ceux des molécules adsorbées, c'est-à-dire qu'il existe entre les deux types de protons une interaction dipolaire qui provoque un renversement simultané de deux spins voisins. Les résultats de polarisation dynamique confirment cette hypothèse. En effet tous les protons sont polarisés dynamiquement par l'intermédiaire de cette diffusion de spins, que ce soit les protons propres ou les protons adsorbés.

Les grandissements maximum  $\sigma_M = \frac{I - I_0}{I_0}$  où  $I_0$  est l'intensité

du signal en l'absence de polarisation et  $I$  en présence de polarisation, suivent la même loi de variation avec le champ hyperfréquence. Les grandissements maximum observés pour la première monocouche et pour les protons propres sont respectivement de 25 et de 30. La différence entre ces deux

grandeurs ne peut être considérée comme significative étant donnée la faible précision des mesures, spécialement celle des  $I_0$  des protons propres (très faible rapport signal/bruit).

Cette phase N° 1 constituée par la première monocouche garde une existence propre même quand la quantité de benzène en contact avec l'adsorbant est bien supérieure à 12%. Elle reste visible dans la décroissance rapide à l'origine de la courbe de retour à l'équilibre du moment magnétique après un passage adiabatique mais surtout dans les signaux grandis par polarisation dynamique où sa raie large de 400 mGs grandit beaucoup plus que la raie fine de 50 mGs et par suite est détectable alors que, non grandie, elle reste noyée dans le bruit. Cette possibilité de la détecter comme phase indépendante, montre que s'il y a des échanges moléculaires entre cette phase et les couches suivantes, les fréquences d'échanges sont sans doute faibles devant les taux de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ .

2) Quand on veut augmenter la quantité de benzène en contact avec le carbone au-delà de 12 ou 13%, on ne peut obtenir un transfert du réservoir à l'échantillon s'ils sont tous deux à la même température, la surface du carbone est saturée. Pour aller au-delà, il faut refroidir l'échantillon, ce qui revient à liquéfier du benzène sur le carbone. Les nouvelles molécules remplissent les couches supérieures successives (en particulier les sites de moindre énergie d'adsorption) et finissent dans le ( $< 100\mu$ ) pour de très faibles rapports B/C et dans le ( $< 10\mu$ ) pour  $B/C \sim 0,8$  par emplir entièrement les micropores. Cette phase N° 2 subit l'influence du carbone, d'une part par une perte de mobilité due aux faibles diamètres des pores, d'autre part par des échanges moléculaires entre la première couche et la phase intérieure aux micropores. Ces deux processus tendent à raccourcir les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . En effet nous mesurons dans cette phase, intérieure aux micropores, des valeurs bien plus faibles que les 10 secondes du liquide pur. D'autre part le rapport  $T_1/T_2$  est loin d'être égal à 1 ce qui montre la non validité des équations de B.P.P. établies pour la relaxation due aux interactions entre spins de même espèce modulée aléatoirement par les mouvements de

rotation isotrope des molécules. Cette hypothèse ne peut donc être valable pour les molécules de cette phase, du moins comme seule cause de relaxation. Par contre, des échanges moléculaires même lents (puisque les phases gardent leur existence propre) entre la première couche monomoléculaire et la phase intérieure aux micropores, peuvent donner une explication aux grandeurs observées. En effet dans le ( $<10\mu$ ), l'augmentation du rapport B/C correspond à un remplissage progressif des micropores et donc à une augmentation de la population de la phase qui y est enfermée : les  $T_1$ ,  $T_2$  et les grandissements de polarisation dynamique doivent donc varier quand le rapport B/C varie, du moins tant que le remplissage n'est pas complet. C'est ce qu'on observe pour le ( $<10\mu$ ) où le  $T_{1c}$ , le  $T_{2c}$  et  $\sigma$  varient respectivement de 10 à 150 ms, de 2 à 20 ms et de 30 à 10, quand B/C varie de 12 à 80%. Par contre dans le cas du ( $<100\mu$ ), la phase intérieure aux micropores est toujours présente et complète, du moins dans le domaine étudié, et dans ce cas  $T_{1c}$  et  $T_{2c}$  sont indépendants de B/C.

3) Enfin lorsque le remplissage des micropores est complet, le benzène se loge dans les macropores ou anfractuosités superficielles des grains de semi-coke, relativement beaucoup plus nombreuses dans le ( $<100\mu$ ) que dans le ( $<10\mu$ ). Ainsi cette phase apparaît pour des rapports B/C respectivement plus petits que 0,3 et de l'ordre de 0,8 dans les échantillons correspondant à ces deux broyages. La RMN montre que cette phase N° 3 est constituée de molécules presque libres : temps de relaxation longs ( $T_1 > 1$  sec.), comportement de liquide. Elle est donc située dans des pores de très grands diamètres où la mobilité des molécules est pratiquement celle du liquide pur. L'influence de l'adsorbant y est faible et ne se manifeste que grâce à des échanges moléculaires avec la phase intérieure aux micropores. Dans le cas du ( $<10\mu$ ) l'étroitesse du domaine de B/C où cette situation est réalisée (entre 0,7 et 0,9) ne permet pas de faire une étude en fonction de la concentration en benzène mais dans le ( $<100\mu$ ), on a effectivement les trois phases en présence : monocouche, intérieure aux micropores, intérieure aux macropores dont le remplissage augmente quand B/C augmente, dans le domaine  $0,2 < B/C < 1$ .

Dans ce domaine de B/C,  $T_{1\ell}$  observé augmente régulièrement quand le rapport B/C augmente, alors que  $T_{1c}$  est constant.  $T_{1\ell}^{-1}$  est une fonction linéaire de C/B (fig. V.1). Cette fonction peut s'écrire sous la forme :

$$T_{1\ell}^{-1} = T_{10}^{-1} + k' \frac{C}{B} = T_{10}^{-1} + k N^{-1}$$

où  $T_{10}$  est le temps de relaxation du benzène pur utilisé, soit 7 secondes, et N le nombre total de spins nucléaires en contact avec un gramme de carbone, proportionnel à B, poids total de benzène. Cette fonction est semblable à celle établie par Torrey (Torrey, Korringa, SeEVERS, UEBERSFELD, 1959) et que nous avons décrite précédemment. Elle permet d'exprimer le temps de relaxation  $T_{1\ell}$  de la phase 3 dont les molécules s'échangent avec celles de la phase 2 où le temps de relaxation est  $T_{1c}$ . On peut l'écrire sous une autre forme directement utilisable avec nos données expérimentales :

$$\frac{1}{T_{1\ell}} = \frac{1}{T_{10}} + \frac{1}{B} \cdot \frac{B_c}{T_{1c} + \theta}$$

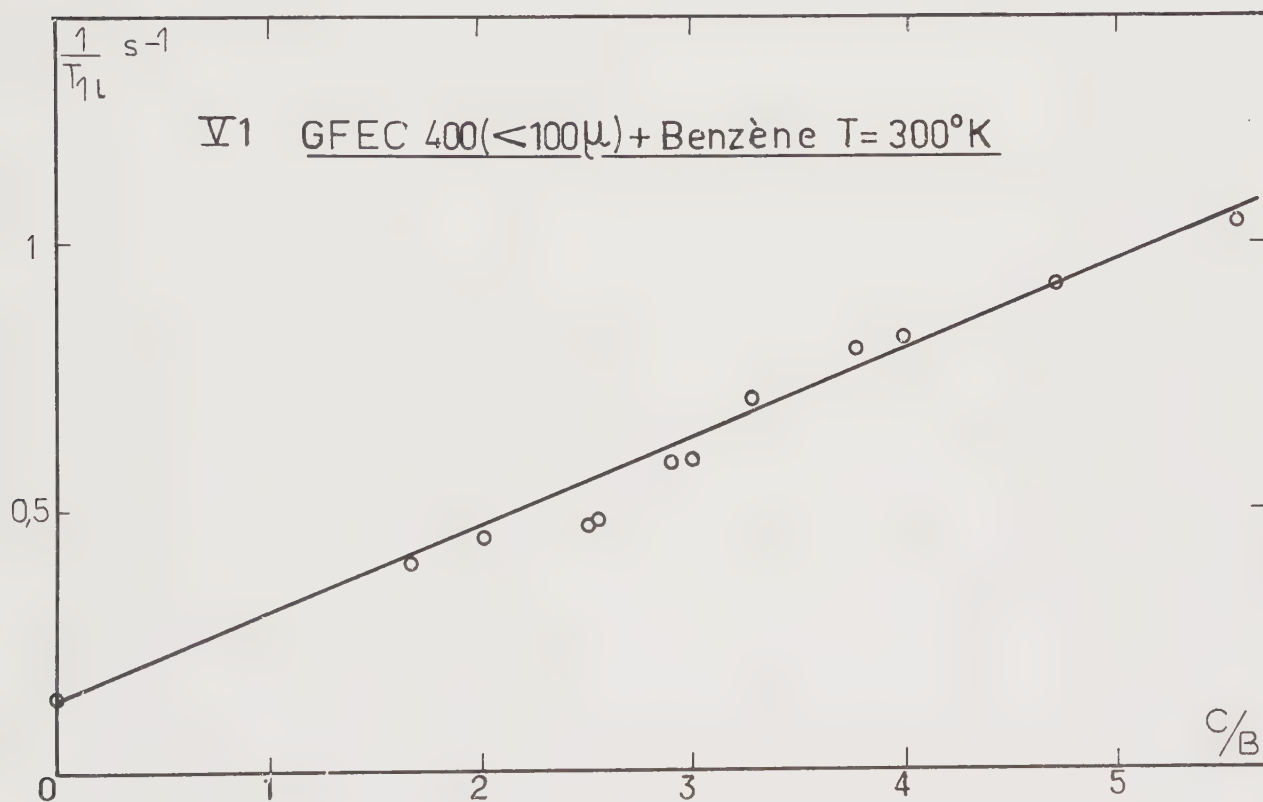
où B est le poids total de benzène en contact avec le carbone, et  $B_c$  le poids de benzène contenu dans les micropores c'est-à-dire la phase 2, ces deux quantités étant rapportées à 1g de carbone.

Remarquons que lors de l'établissement de la formule de Torrey pour le  $T_{1\ell}$ , on peut montrer que le temps de relaxation de l'autre phase  $T_{1c}$  est indépendant des populations  $N_\ell$  et  $N_c$  des deux phases mais si  $N_c \ll N_\ell$  comme on le suppose pour établir cette formule, la phase au temps  $T_{1c}$  ne devrait pas être observable, ce qui n'est pas le cas dans nos expériences et la formule de Torrey ne devrait pas être considérée comme valable. Cependant, le fait que  $(T_{1\ell})^{-1}$  soit linéaire et que  $T_{1c}$  soit constant, nous permet d'admettre cette formule en première approximation et d'en déterminer les paramètres sur la courbe expérimentale.

La pente de la droite donne la valeur suivante :

$$\frac{B_c}{T_{1c} + \theta} = 0,17$$

Or nous avons mesuré  $T_{1c} = 0,3$  s et nous savons que pour B/C = 0,2, la phase 2 est déjà remplie. D'où  $\theta < 0,9$ .



D'autre part d'après les conditions de Zimmerman (1957), la séparation par RMN de deux phases est possible si le temps de séjour dans une phase est plus court que le temps de relaxation dans cette phase. D'où la deuxième condition  $\theta < 0,3$ .

On peut donc en conclure que les échanges entre les micro-et les macropores sont très lents puisque les temps de séjour dans la phase 2 sont compris entre 0,3 et 0,9 seconde.

Les courbes de polarisation dynamique des protons du benzène adsorbé en fonction du champ  $H_1$  d'hyperfréquence qui sature la transition  $\nu_e - \nu_n$ , sont affines de celle des protons de constitution du carbone. Leur interprétation ne peut donc se faire qu'à partir de l'interprétation de cette dernière. Les théories de la polarisation dynamique permettent de rendre compte de l'effet solide et du grandissement du signal de RMN en fonction du champ  $H_1$ , sous certaines hypothèses simplificatrices, dans les cas où le solide présente une raie de RPE homogène ou totalement inhomogène (Abragam, Borghini.1964).

Or dans le cas du GFEC 400 les approximations utilisées ne peuvent se justifier. En particulier, la largeur du "paquet de spins" définie par  $\delta = (2\pi t_2)^{-1}$  où  $t_2$  est le temps de relaxation spin-spin électronique, la largeur de la raie de RPE  $\Delta$  et la fréquence  $\nu_n$  de résonance nucléaire sont du même ordre de grandeur (elles valent respectivement  $\delta \approx 3.10^6$ ,  $\Delta = 2\delta$ ,  $\nu_n = 14.10^6$ ) et il n'est pas possible de négliger une de ces grandeurs par rapport aux autres.

Motchan (1961) a établi des formules donnant le facteur de grandissement des signaux de RMN de protons de molécules adsorbées, mais là aussi les approximations signalées ci-dessus, nécessaires à l'établissement des formules, ne sont pas valables et ces dernières ne peuvent être utilisées. On peut cependant essayer de voir comment se transmet la polarisation des électrons des centres paramagnétiques aux protons de molécules adsorbées : la polarisation maximum d'un système de spins dépend du temps de relaxation spin-réseau de ce système et il est satisfaisant de constater que les protons situés dans la première monocouche et ceux de constitution du carbone qui ont le même  $T_1$ , prennent la même polari-

sation, que celle-ci soit transmise directement des électrons aux spins du benzène ou par l'intermédiaire des protons propres par interaction dipolaire.

Par ailleurs nous avons vu, lors de l'étude de la relaxation du benzène adsorbé qu'il y avait échanges moléculaires entre la monocouche et les couches supérieures en particulier la phase 2 intérieure aux micropores : ce transfert de molécules s'accompagne d'un transfert de polarisation et en écrivant les conditions d'équilibre de la polarisation dans ces deux phases, comme le fait Motchane, on peut déterminer le coefficient de proportionnalité entre les polarisations. Ce coefficient doit être inversement proportionnel à la population de la phase 2 : c'est ce qui est approximativement observé dans le cas du GFEC 400 $\times$ 10 $\mu$ , seul cas où il est possible de bien séparer par RMN les phases et par suite, où la mesure de la polarisation a un sens.

La conclusion que nous avons tirée de l'ensemble des résultats obtenus à température ambiante, à savoir que la relaxation et, en partie, la polarisation des molécules formant les phases 2 et 3 intérieures aux micro-et macropores étaient gouvernées par des échanges moléculaires respectivement entre la première couche monomoléculaire et la phase 2, et entre les phases 2 et 3, est confirmée par les résultats obtenus à plus basse température. En effet, dès que la température est inférieure à la température de congélation du benzène (+5°C), les phases 2 et 3 ne se différencient plus entre elles en ce qui concerne le temps de relaxation longitudinale, la largeur de raie et la polarisation dynamique.  $T_1$  et  $\Delta H$  deviennent d'autre part, indépendants de la concentration en benzène et  $T_1$  indépendant de l'adsorbant, puisque égal jusqu'à - 150°C au  $T_1$  du benzène pur. D'autre part la largeur de raie atteint, après la brutale transition à 5°C, environ la valeur de la largeur de raie de la première couche monomoléculaire où nous avons vu que les molécules subissaient des rotations quasi isotropes mais pratiquement pas de diffusion. Nous pouvons donc conclure que la brutale transition correspond à une suppression de la diffusion moléculaire entraînant la suppression de tous les échanges moléculaires entre les phases. La polarisation dynamique par contre, pouvant se transmettre de la phase 1 aux phases 2 et 3 par diffusion de spins,

se trouve par suite moins affectée par la disparition de la diffusion moléculaire.

Il reste cependant à construire une image du benzène adsorbé dans les phases 1 et 2 - 3 compte tenu du  $T_1$  et de la largeur de raie pour les températures inférieures à  $+5^\circ\text{C}$ . En effet les largeurs de raie sont bien inférieures à celle du benzène libre solide, largeur atteinte seulement à  $-60^\circ\text{C}$ . après une transition lente. Le mouvement des molécules est donc plus important que la seule rotation ou réorientation dans le plan de la molécule par rapport à l'axe d'ordre 6. Supposons, comme nous l'avons fait pour la première couche monomoléculaire, que les molécules subissent des rotations quasi isotropes. Il est peu probable que le benzène adsorbé soit ordonné sous forme polycristalline dès  $+5^\circ\text{C}$ . En effet, dans le cristal de benzène pur, du type orthorhombique qu'on pourrait qualifier à faces centrées, dans le plan a, c, la diagonale de la maille, entre les centres des molécules, a une longueur de  $10,25 \text{ \AA}$  (Cox, 1958) alors que les centres de 2 molécules de benzène ne peuvent se rapprocher à moins de  $5,12 \text{ \AA}$  sans entrer en contact (observé à l'aide de modèles en bois). Si on considère ce plan, les molécules ne pourraient tourner sans se toucher, et la probabilité pour que ce mouvement ait lieu est faible. D'autre part, la constitution d'un cristal moléculaire étant déterminée par les propriétés de symétrie et d'anisotropie de la molécule, il n'est pas possible d'augmenter l'isotropie de celle-ci (ce qu'on fait en lui supposant une rotation isotrope dans l'espace) sans modifier la structure du cristal. Malheureusement aucune expérience n'a pu être faite par d'autres techniques (RX ou diffraction neutronique) sur le benzène adsorbé pour en déterminer la structure. Il n'est cependant pas déraisonnable de penser que le benzène peut être considéré comme un verre dans lequel les molécules subissent des rotations rapides et que le cristal ordonné ne se construit qu'au fur et à mesure de l'abaissement de la température, les rotations autres que celles autour de l'axe  $A_6$  se bloquant petit à petit permettant ainsi l'édification d'une structure polycristalline ou du moins proche de celle-ci. Ainsi à  $-60^\circ\text{C}$ , la largeur de raie atteint bien la valeur du palier du benzène libre dont les molécules subissent des réorientations rapides autour de leur axe d'ordre 6.

On peut ainsi interpréter la valeur de  $T_1$  et  $\Delta H$ , en décomposant le mouvement des molécules en deux parties : un mouvement de réorientations très rapides autour de l'axe d'ordre 6 et un mouvement de rotation de la molécule sur elle-même, proche d'une rotation isotrope plus lente. Le  $T_1$  reste sensible à la rotation la plus rapide et ne dépend que de son temps de corrélation. A  $0^\circ\text{C}$ , le temps de corrélation du mouvement autour de l'axe  $A_6$  a été calculé pour le benzène libre (Andrew, Eades. 1953), il vaut  $10^{-10}$  sec. et ne dépend que de la température et de l'énergie d'activation nécessaire à cette réorientation. Il est donc égal pour le benzène adsorbé et pour le benzène libre, d'où l'égalité de leur  $T_1$ .

Par contre le second mouvement de rotation de la molécule sur elle-même est plus lent, c'est-à-dire que son temps de corrélation est plus long mais encore suffisamment court pour influencer sur le temps de relaxation spin-spin et par suite sur la largeur de raie. A  $-60^\circ\text{C}$ , la largeur de raie atteint le palier de la largeur de raie du benzène libre, c'est-à-dire qu'à cette température  $\tau_{c_2} \Delta\omega \sim \frac{1}{\sqrt{2}}$  où  $\Delta\omega$  est la largeur exprimée en pulsations de la raie soit  $7 \cdot 10^4$ . On en déduit que  $\tau_{c_2} \sim 10^{-5}$  à  $-60^\circ\text{C}$ .

A température plus haute  $\tau_{c_2}$  est plus court mais comme à  $0^\circ\text{C}$  la largeur est environ 5 fois plus petite qu'à  $-60^\circ\text{C}$ , le  $\tau_{c_2}$  qui varie pratiquement comme  $\Delta\omega$ , vaut environ  $2 \cdot 10^{-6}$  sec. et est beaucoup plus long que le  $\tau_{c_1}$  comme nous l'avons supposé plus haut pour expliquer l'indépendance de  $T_1$  par rapport à  $\tau_{c_2}$ .

#### Coke de Faulquemont 500

Si nous comparons les temps de relaxation et les largeurs de raies du benzène adsorbé sur le GFEC 400 ( $<100\mu$ ) et ceux du benzène adsorbé sur le F 500, nous remarquons que la relaxation est beaucoup plus rapide et les raies beaucoup plus larges sur ce dernier. Ce résultat est dû aux impuretés ferromagnétiques très nombreuses dans ce coke de charbon naturel (1% de fer soit  $10^{22}$  Fe/g de carbone, 1000 fois plus que de centres élec-

troniques). Ces impuretés ont pour effet de raccourcir les  $T_1$  des spins nucléaires qui en sont proches et créent des inhomogénéités de champ qui imposent leur largeur à toutes les raies de RMN. Les raies de benzène observées ont donc les largeurs pratiquement indépendantes de leur position par rapport à la surface de l'adsorbant et on ne peut distinguer leurs différentes phases par leur largeur, les spectres observés au spectromètre large bande sont simples. Cependant l'existence de plusieurs phases est nettement démontrée par les mesures de  $T_1$  par passage adiabatique où on peut distinguer 2 phases pour  $B/C < 0,3$  et 3 phases pour  $B/C \geq 0,3$  : dans la phase 1, le  $T_1$  est le même que celui des protons propres; dans la phase 2,  $T_{1c}$  est de l'ordre de 30 ms et indépendant de  $B/C$ ; dans la phase 3,  $T_{1l}$  varie de 100 à 200 ms quand  $B/C$  varie de 0,3 à 1.

D'autre part rappelons que lors du gel, c'est-à-dire pour des températures inférieures à  $+5^\circ\text{C}$ , seules deux phases sont observables, l'une au  $T_1$  de la phase 1, l'autre qui ne peut être due qu'aux protons des phases 2 et 3 précédentes, dont le  $T_1$  est égal à celui du benzène libre solide. Enfin, la largeur de raie subit une très légère transition à  $+5^\circ\text{C}$ , puis varie lentement jusqu'à atteindre à  $-50^\circ\text{C}$  le palier du benzène solide où les molécules subissent des réorientations autour de leur axe  $A_B$ .

Cette similitude de situation entre le F 500 et le GFEC 400 ( $<100\mu$ ) nous permet de conclure que les structures superficielles sont identiques dans ces deux adsorbants et que le benzène qu'on met en contact avec eux se répartit en 3 phases : une couche monomoléculaire sur la surface, une phase intérieure aux micropores et lorsque ceux-ci sont "remplis", une phase intérieure aux macropores. Remarquons que dans le F 500, les micropores accessibles offrent un volume relativement plus important que dans le GFEC 400 ( $<100\mu$ ) puisqu'ils ne sont remplis que pour un rapport  $B/C$  de 0,3 alors que dans le GFEC 400 ( $<100\mu$ ), le rapport  $B/C$  indiquant le remplissage de la phase 2 est beaucoup plus faible ( $<0,2$ ). Ceci est sans doute dû à la plus haute température de carbonisation du F 500 qui augmente les surfaces offertes lors de l'adsorption et l'accessibilité à cette surface comme cela a pu être vérifié par RMN sur une série de cokes de Faulquemont de différentes températures de carbonisation.

Dans les deux adsorbants le gel provoque la suppression des échanges moléculaires entre phases et aboutit à la structure benzénique solide par le ralentissement progressif des rotations quasi isotropes des molécules de benzène.

Comme dans le GFEC 400  $< 100 \mu$ , la courbe représentant  $(T_{1\ell})^{-1}$  en fonction de C/B est une droite et nous pouvons là aussi, l'interpréter comme une illustration de la formule de Torrey avec les mêmes restrictions quant à la validité de cette formule (fig. V.2). Sur cette figure, il faut observer que l'ordonnée à l'origine n'est pas égale à l'inverse du temps de relaxation  $T_{10}$  du benzène pur : ceci peut être interprété comme une contribution due aux impuretés ferromagnétiques et nous pouvons écrire le temps de relaxation observé comme on le fait habituellement lorsque plusieurs processus indépendants sont causes de relaxation :

$$\left(\frac{1}{T_{1\ell}}\right)_{\text{observé}} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{impuretés}} + \left(\frac{1}{T_{1\ell}}\right)_T$$

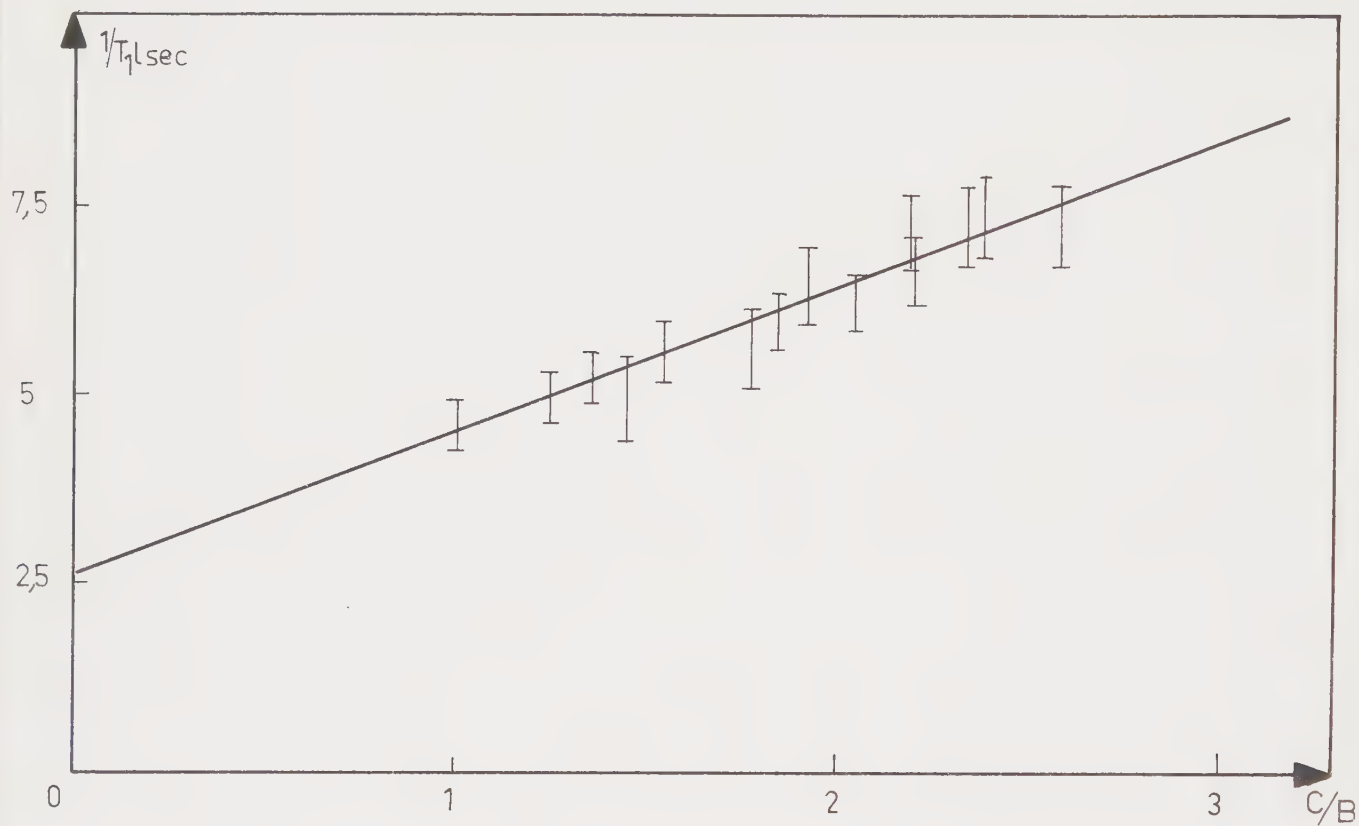
où  $\left(\frac{1}{T_{1\ell}}\right)_T$  est l'inverse du temps de relaxation exprimé par la formule de Torrey que nous écrirons sous la forme déjà utilisée pour le GFEC 400 :

$$\left(\frac{1}{T_{1\ell}}\right)_T = \frac{1}{T_{10}} + \frac{1}{B} \cdot \frac{B_c}{T_{1c} + \theta}$$

Sur la figure, la pente de cette droite permet d'écrire :

$$\frac{B_c}{T_{1c} + \theta} \sim 0,19 .$$

Or nous savons que  $B_c$ , poids de benzène remplissant les micropores vaut environ 0,3 et que le temps de relaxation dans cette phase  $T_{1c}$  est de l'ordre de 35 ms. Nous en déduisons un temps de séjour dans les micropores de l'ordre de 120 ms, ce qui implique des échanges moléculaires entre les micro et les macropores un peu plus rapides que dans le GFEC 400.



V2 Faulquemont 500 + Benzène  $T = 300^\circ \text{K}$

Enfin, les courbes de polarisation dynamique du benzène adsorbé, étant là aussi affines de celles des protons de constitution du carbone, on peut conclure que les phénomènes de polarisation dynamique et les mécanismes de transfert de cette polarisation des électrons du carbone aux protons des molécules adsorbées sont identiques à ceux observés dans le coke de saccharose. Les impuretés ferromagnétiques en raccourcissant les temps de relaxation spin-réseau des noyaux du benzène et du carbone lui-même, augmentent la "fuite" vers le réseau et par là, tendent à réduire les facteurs de grandissement limites  $\sigma_L$ , beaucoup plus faibles dans ce coke que dans le GFEC 400.

Dans l'ensemble, on peut cependant affirmer que les deux cokes de basse température de carbonisation, GFEC 400 et F 500 ont les mêmes structures superficielles.

## CONCLUSION

L'étude des surfaces et des molécules adsorbées soulève de nombreuses questions : forme et dimensions des pores constituant la surface, nature et rapidité des mouvements des molécules adsorbées sur la surface ou incluses dans les pores, vitesses d'échanges entre ces pores, nature des transitions observées dans les milieux adsorbés lorsqu'on abaisse la température, nature des interactions électroniques entre les molécules adsorbées et l'adsorbant... Il en résulte que de tels problèmes, aussi divers que complexes, ne peuvent être résolus par l'utilisation d'une seule technique de recherche : ce n'est que par le recours à toutes les méthodes d'investigation, tant thermodynamiques que spectroscopiques, que des progrès peuvent être accomplis dans ce domaine.

Par exemple, en ce qui concerne les surfaces que nous avons étudiées, la mesure de la chaleur spécifique ou la recherche d'une structure cristallographique par les rayons X pourrait permettre de préciser si les transitions observées à basse température dans le benzène adsorbé sont de véritables transitions de phase au sens thermodynamique (ordre-désordre) ou un simple ralentissement et blocage des mouvements moléculaires. De même, une autre technique de résonance magnétique celle de l'ENDOR pourrait peut-être dégager la nature de l'interaction entre les noyaux des molécules adsorbées et les centres paramagnétiques du charbon actif.

Il reste cependant, que par les seules techniques de résonance magnétique nucléaire, nous avons pu déterminer la nature et la fréquence des mouvements que subissent les molécules adsorbées à différentes températures, proposer des modèles pour les surfaces envisagées, mettre en évidence les échanges moléculaires entre les différents types de pores et donner un ordre de grandeur des temps de séjour dans ces pores.

Par la polarisation dynamique, nous avons confirmé la nature de l'interaction entre les noyaux des molécules adsorbées et les centres paramagnétiques de supports carbonés de basse température de carbonisation et proposé un schéma pour la transmission de la polarisation des électrons aux couches supérieures de l'adsorbat.

Nous avons ainsi pu dégager les ressemblances et les différences qui existent du point de vue de leurs propriétés superficielles entre les trois adsorbants carbonés d'origines diverses.

Par ce travail, nous pensons avoir ainsi confirmé combien les techniques de résonance magnétique peuvent contribuer efficacement à une meilleure connaissance des phénomènes de surface.

# APPENDICE

## PASSAGE ADIABATIQUE

La théorie classique du mouvement d'un spin isolé considéré comme un gyroscope, permet d'écrire la relation suivante :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma (\vec{M} \wedge \vec{H}) \quad (I)$$

où  $\vec{M}$  est le moment magnétique  $\hbar \vec{I}$  du spin,  $\vec{H}$  le champ magnétique appliqué et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du spin considéré (Aragam 1961).

Supposons que  $\vec{H}$  soit composé de 2 champs magnétiques, l'un parallèle à Oz,  $H_0$  qui peut être variable dans le temps, l'autre dans un plan perpendiculaire à Oz,  $H_1$  champ tournant à la vitesse  $\vec{\omega}$ .

Pour simplifier les équations, nous allons chercher le mouvement du spin en passant, comme il est classique de le faire en résonance magnétique dans le référentiel tournant (O,X,Y,z) à la vitesse  $\vec{\omega}$  parallèle à Oz.

Dans ce repère tournant,  $H_1$  est fixe et dirigé par exemple le long de OY.

Le vecteur dérivé du moment magnétique par rapport au temps devient dans ce repaire tournant :

$$\left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{\text{tournant}} = \left. \frac{d\vec{M}}{dt} \right|_{\text{fixe}} + \vec{\omega} \wedge \vec{M} \quad (2)$$

et en utilisant la relation ci-dessus :

$$\left( \frac{d\vec{M}}{dt} \right)_T = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H} + \vec{\omega} \wedge \vec{M} \quad (3)$$

ce qui s'écrit

$$\left( \frac{d\vec{M}}{dt} \right)_T = \gamma \vec{M} \wedge \left\{ \vec{H} - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right\} \quad (4)$$

Dans ce repaire tournant  $\vec{M}$  a pour composantes  $(M_x)$ ,  $(M_y)$ ,  $(M_z)$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} \quad " \quad " \quad " \quad \left(\frac{dM_x}{dt}\right), \left(\frac{dM_y}{dt}\right), \left(\frac{dM_z}{dt}\right)$$

$$\vec{H} = \frac{\gamma}{Y} \quad " \quad " \quad " \quad (0), (H_1), (H_0 - \frac{\omega}{Y})$$

Ecrivons (4) sous la forme d'un système d'équations différentielles

$$(5) \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{Y} \frac{dM_x}{dt} = M_y (H_0 - \frac{\omega}{Y}) - M_z H_1 \\ \frac{1}{Y} \frac{dM_y}{dt} = M_x (H_0 - \frac{\omega}{Y}) \\ \frac{1}{Y} \frac{dM_z}{dt} = M_x H_1 \end{array} \right.$$

$$(6) \left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_x}{dt} = M_y (\omega_0 - \omega) - M_z \omega_1 \\ \frac{dM_y}{dt} = -M_x (\omega_0 - \omega) \\ \frac{dM_z}{dt} = M_x \omega_1 \end{array} \right.$$

$$\text{avec} \quad \omega_1 = Y H_1$$

$$\omega_0 = Y H_0$$

Si  $H_0$  n'est pas constant dans le temps ce système ne peut être résolu. Remarquons cependant que la longueur du moment magnétique est une constante du mouvement

$$\sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2} = |\vec{M}| = M_0$$

Calculons le cos de l'angle  $\theta$  que fait  $\vec{M}$  avec le champ "efficace" qui a pour composantes :

$$\vec{H}_e \quad | \quad 0, H_1, H_0 - \frac{\omega}{Y}$$

$$\cos \theta = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}_e}{|\vec{M}| \cdot |\vec{H}_e|}$$

$$\cos \theta = \frac{M_y H_1 + M_z (H_0 - \frac{\omega}{Y})}{M_0 \cdot \sqrt{H_1^2 + (H_0 - \frac{\omega}{Y})^2}} = \frac{M_y \omega_1 + M_z (\omega_0 - \omega)}{M_0 \cdot \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}}$$

Quand  $\vec{H}_0$  varie,  $\vec{H}_e$  varie et  $\vec{M}$  aussi.

Cherchons la variation dans le temps de  $\cos \theta =$

$$\frac{d(\cos \theta)}{dt} = \frac{\omega_1 \frac{dM_y}{dt} + (\omega_0 - \omega) \frac{dM_z}{dt} + M_z \frac{d\omega_0}{dt}}{M_0 \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}} - \frac{\omega_1 M_y + (\omega_0 - \omega) M_z}{M_0 \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}} \cdot \frac{d \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}}{dt}$$

Compte tenu du système d'équation (6), l'expression (8) peut être réduite à

$$\frac{d(\cos \theta)}{dt} = \frac{M_z}{M_0} \cdot \frac{d\omega_0}{dt} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}} - \frac{(\omega_1 M_y + (\omega_0 - \omega) M_z) \cdot (\omega_0 - \omega)}{M_0 (\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2)^{3/2}} \cdot \frac{d\omega_0}{dt}$$

qu'on peut encore écrire

$$\frac{d(\cos \theta)}{dt} = \frac{-\omega_1 (\omega_0 - \omega) M_y + \omega_1^2 M_z}{M_0 (\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2)^{3/2}} \cdot \frac{d\omega_0}{dt}$$

$$\frac{d(\cos \theta)}{dt} = -\frac{\omega_1}{M_0} \cdot \frac{dM_x}{dt} \cdot \frac{1}{(\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2)^{3/2}} \cdot \frac{d\omega_0}{dt}$$

La solution de cette équation n'est pas possible. Nous allons en chercher une approximation.

Dans le cas où  $H_0$  c'est-à-dire  $\omega_0$  ne varie pas, le système (6) a une solution évidente puisque :

$$\frac{d^2 M_x}{dt^2} = -M_x (\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2) = -M_x \omega_e^2$$

$$M_x = M_0 (\cos \omega_e t + \phi)$$

$$\text{et bien sûr } \frac{d(\cos \theta)}{dt} = 0 \text{ puisque } \frac{d\omega_0}{dt} = 0$$

Dans le référentiel tournant,  $\vec{M}$  a un mouvement de précession autour du champ efficace  $\vec{H}_e$  à la vitesse  $\gamma \vec{H}_e$  et l'angle que fait  $\vec{M}$  avec  $\vec{H}_e$  est évidemment constant.

Ecrivons le système (6) sous une autre forme :

$$\frac{d^2 M_x}{dt^2} \cdot \frac{dM_y}{dt} (\omega_0 - \omega) + \frac{d\omega_0}{dt} \cdot M_y - \omega_1 \frac{dM_z}{dt}$$

et en remplaçant les termes connus dans les autres équations

$$\frac{d^2 M_x}{dt^2} = - M_x (\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2) + M_y \frac{d\omega_0}{dt}$$

Supposons que  $\omega_0$  varie mais lentement aux alentours de la résonance :

$$((\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2)^{1/2} \approx \omega_1$$

Dans ce cas on peut écrire que  $M_x$  a la forme trouvée pour

$$\frac{d\omega_0}{dt} = 0$$

avec une vitesse instantanée  $\omega_e$  lentement variable :

$$M_x = M_0 \cos (\omega_e t + \phi)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = - \frac{d\omega_e}{dt} M_0 \sin (\omega_e t + \phi)$$

avec  $\omega_e \approx \omega_1$

Reportons dans l'expression de  $\frac{d}{dt} (\cos \theta)$  :

$$\frac{d}{dt} M_x \approx - M_0 \sin (\omega_1 t + \phi) \cdot \omega_1$$

$$\frac{d}{dt} (\cos \theta) = - \frac{\omega_1}{M_0} \cdot \omega_1 M_0 \sin (\omega_1 t + \phi) \cdot \frac{1}{\omega_1^3} \frac{d\omega_0}{dt}$$

$$\frac{d}{dt} (\cos \theta) = \frac{1}{\omega_1} \cdot \frac{d\omega_0}{dt} \sin (\omega_1 t + \phi)$$

$$\cos \theta = \frac{-1}{\omega_1} \cdot \frac{d\omega_0}{dt} \cos (\omega_1 t + \phi) + A$$

Si on veut que  $\cos \theta$  reste pratiquement constant il faut

$$\frac{1}{\omega_1} \cdot \frac{d\omega_0}{dt} \ll 1$$

ce qui revient à imposer

$$\frac{1}{\gamma^2 H_1^2} \gamma \frac{dH_0}{dt} \ll 1$$

$$\frac{1}{H_1} \cdot \frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1$$

Si cette condition est réalisée,  $\cos \theta$  restera pratiquement constant c'est-à-dire que le moment magnétique gardera un angle constant avec le champ efficace dans le double mouvement de précession autour de  $H_e$  avec la vitesse de rotation  $\gamma \vec{H}_e$ , autour de  $H_0$  avec la vitesse  $\gamma \vec{H}_0$ . Le moment magnétique occupera tous les états d'équilibre obtenus par continuité. Dans le sens d'Ehrenfest, nous avons l'application à la résonance magnétique du théorème adiabatique. D'où le nom du passage adiabatique ainsi défini.

Si on part, par exemple de  $H > H_0$ ,  $H_e$  est parallèle à  $H_0$ . Supposons que le moment  $\vec{M}$  soit également parallèle à  $H_0$ . Faisons varier  $H$  de cette valeur à une valeur inférieure à  $H_0$ .  $H_e$  variera de sa position parallèle à  $H_0$  à sa position antiparallèle en passant par la position perpendiculaire à  $H_0$  ( $H_e = H_1$  lors de la résonance). Le moment magnétique restera parallèle à  $H_e$  et se trouvera, à la résonance, perpendiculaire à  $H_0$ . Un signal de résonance sera alors détecté dans une bobine réceptrice perpendiculaire à  $H_0$ . A la fin du passage,  $M$  sera antiparallèle à  $H_0$ , il aura été renversé par le passage adiabatique.

Dans le cas d'une assemblée de spins non libres, qui obéissent aux équations de Bloch contenant les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin, le moment résultant écarté d'un angle quelconque de sa position d'équilibre va tendre à y revenir selon les équations différentielles de Bloch :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \end{array} \right.$$

Cependant, pendant un court instant, on peut supposer que la relaxation ne joue pas et de ce fait les spins pendant cet instant peuvent être considérés comme libres. On peut alors appliquer à leur moment résultant, les résultats du théorème adiabatique établi pour un spin libre.

Cette méthode suppose que le temps de passage adiabatique soit assez court pour que la relaxation ne joue pas pendant ce passage.

Si  $H_1$  est intense, il y a résonance tant que  $H - H_0$  est de l'ordre de  $H_1$ . Le temps de passage par la résonance est donc :

$$\tau \approx \frac{H_1}{\frac{dH}{dt}}$$

Il faut donc réaliser la condition

$$\tau \ll T_2 \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\tau} \gg \frac{1}{T_2}$$

puisque

$$T_1 \ll T_2$$

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1} \cdot \frac{dH}{dt}$$

La condition adiabatique était d'autre part

$$\frac{1}{H_1} \cdot \frac{dH}{dt} \ll \gamma H_1$$

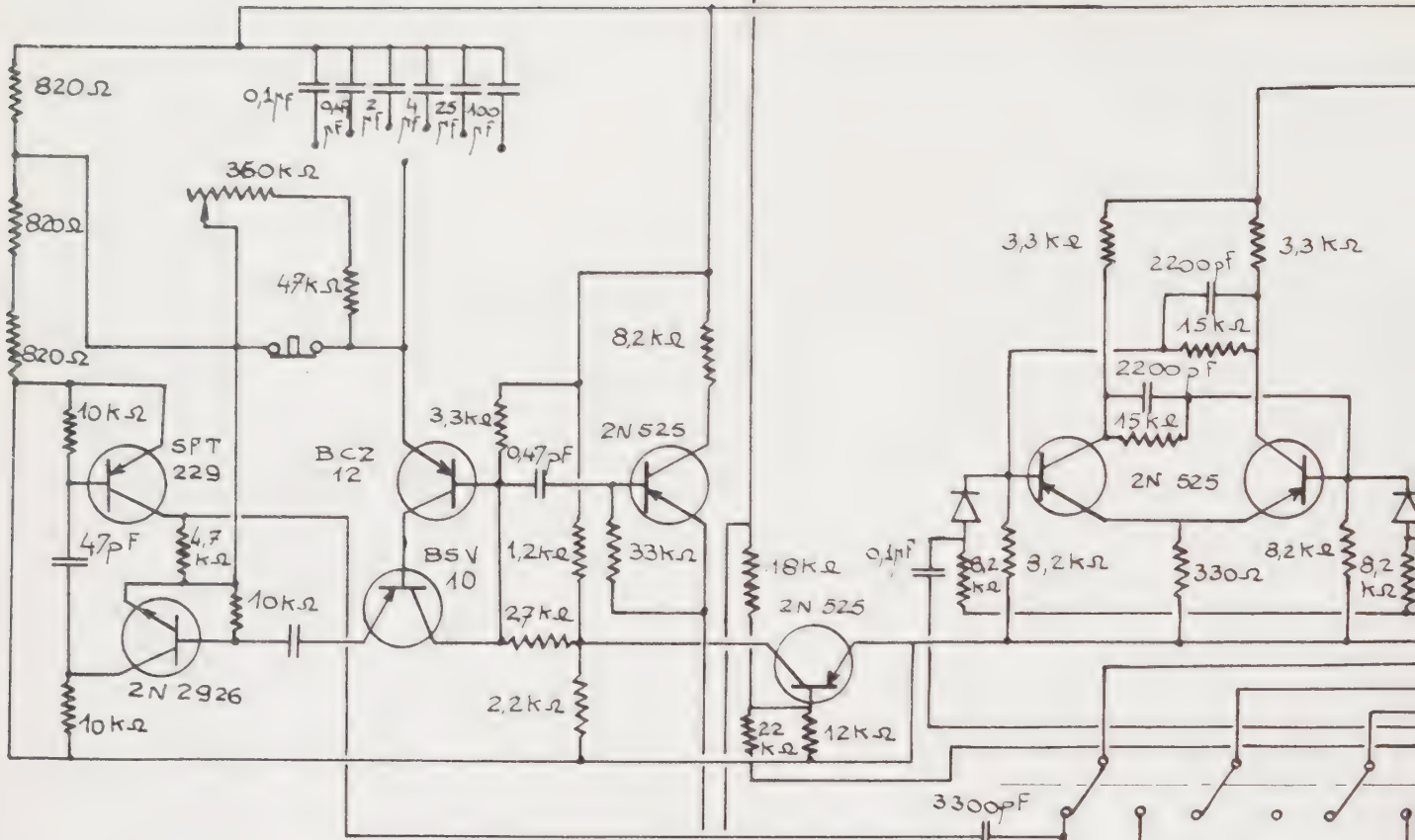
ce qui n'est pas contradictoire avec la condition précédente et nous pouvons regrouper les deux conditions qui permettent de choisir le  $H_1$  et le  $\frac{dH}{dt}$  pour le  $T_1$  à mesurer

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1} \frac{dH}{dt} \ll \gamma H_1$$

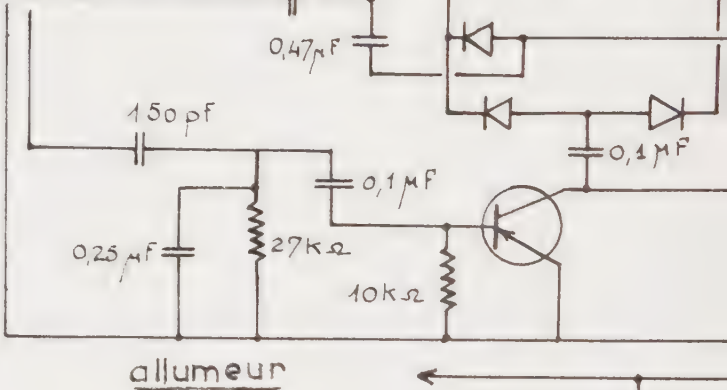
Remarquons que nous avons supposé la raie de résonance relativement étroite et que lors de l'application d'un fort champ  $H_1$ , c'est celui-ci qui imposait la largeur de raie. Dans le cas où les raies sont plus larges que  $H_1$ , le raisonnement précédent reste valable pour les seuls spins dont la pulsation de résonance est comprise entre  $\omega_0 \pm \frac{\omega_1}{2}$ , qui seuls sont "entraînés" par le passage adiabatique. Il s'ensuit que, si  $\Delta H$  est la largeur de la raie, le signal de passage adiabatique sera réduit dans le rapport

$$\frac{H_1}{\Delta H} \ll 1.$$

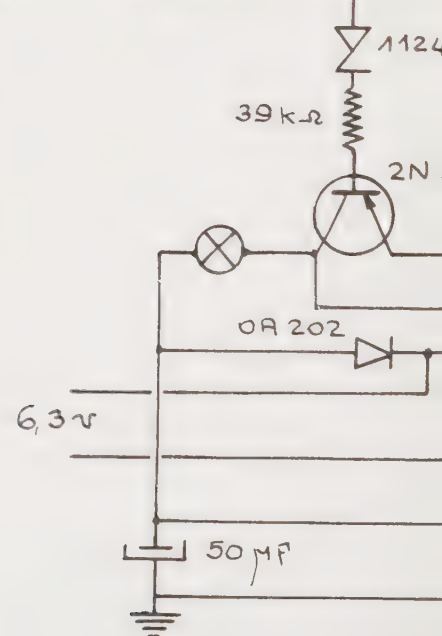




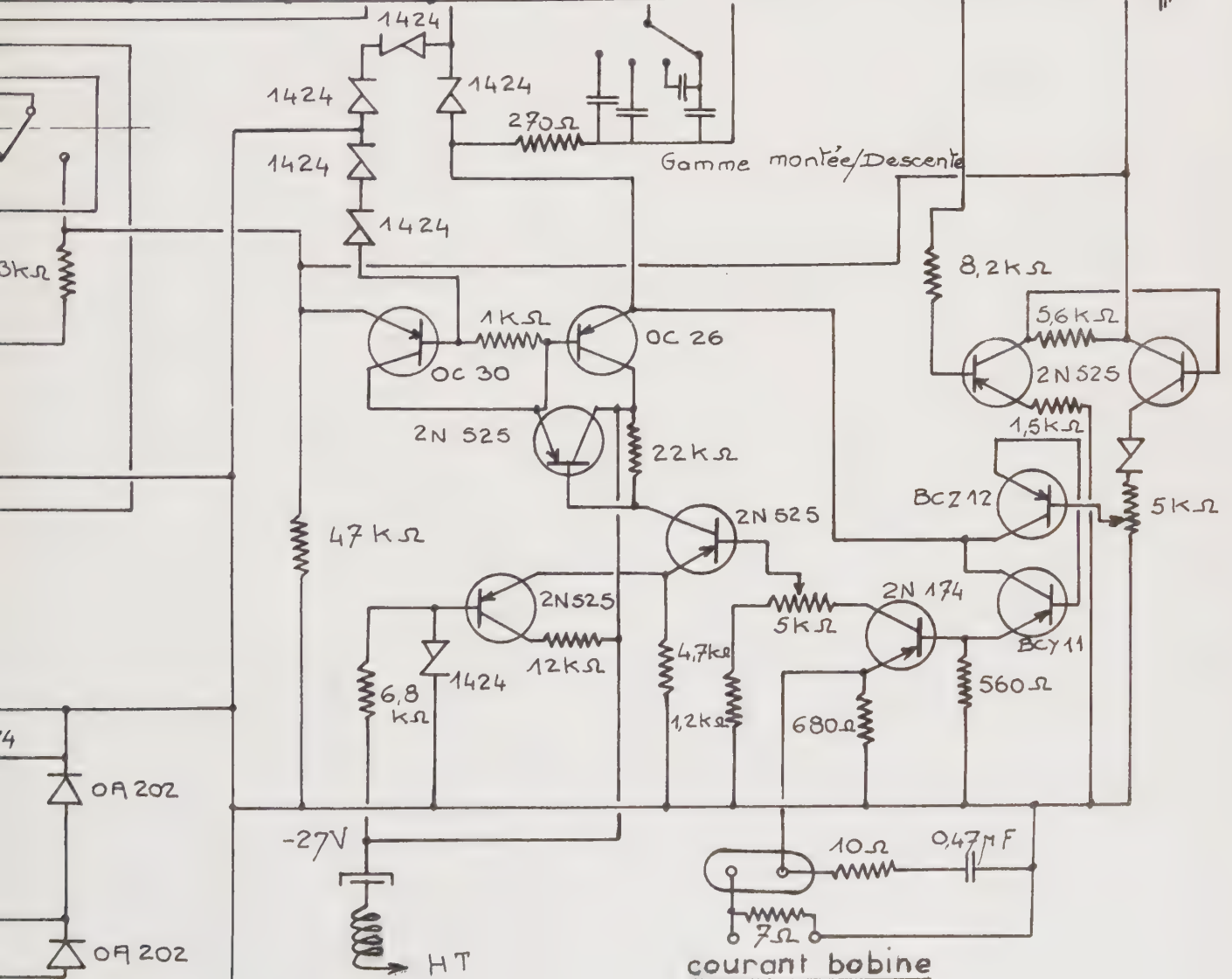
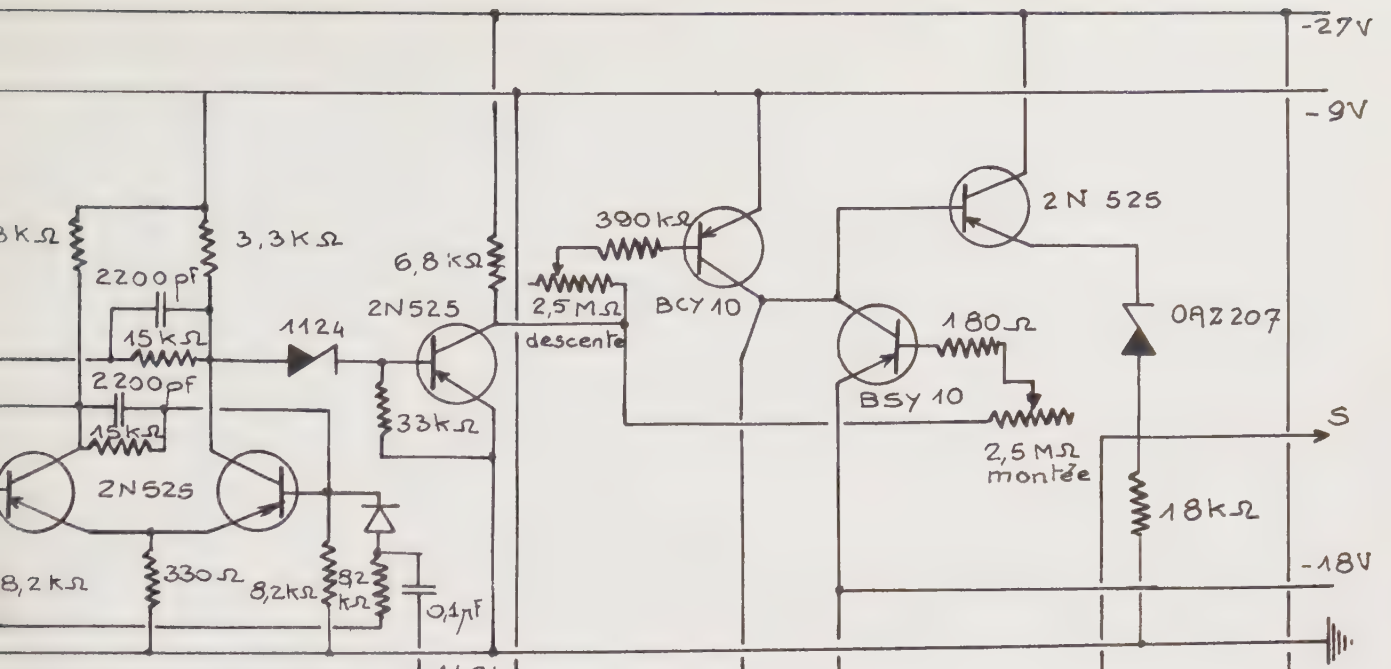
## Générateur d'impulsions



## Générateur de balayage pour passage rapide



# Générateur de trapèzes



Amplificateur



BIBLIOGRAPHIE

- ABRAGAM, COMBRISSE, SOLOMON. (1957). C.R. Acad. Sc. 245. 157.
- ABRAGAM, PROCTOR. (1958). C.R. Acad. Sc. 246. 2253.
- ABRAGAM. (1961). Les principes de la Résonance Magnétique Nucléaire (P.U.F.)
- ABRAGAM, BORGHINI. (1964). Progr. Low Temp. Phys. Vol. IV.
- ALQUIE. (1967). Thèse 3ème Cycle (Orsay).
- ANDREW, EADES. (1953). Proc. Roy. Soc. A 218.537.
- ASTON, BERNARD. (1963). J. Am. Chem. Soc. 85. 1573.
- AUVRAY. (1964). Thèse 3ème cycle (Orsay).
- AUVRAY, ESTRADÉ-SZWARCKOPF. (1964). C.R. Acad. Sc. 258.2537.
- BLOEMBERGEN, PURCELL, POUND. (B.P.P.). (1948). Phys. Rev. 73.679.
- BLUMBERG. (1960). Phys. Rev. 119.79.
- CARR, PURCELL. (1954). Phys. Rev. 94.630.
- CONARD. (1965). Thèse d'Etat N° 112 (Orsay).
- CONGER. (1952). J. Chem. Phys. 20.383.
- COX, CRUICKSHANK, SMITH. (1958). Proc. Roy. Soc. A. 247.1.
- ERB, MOTCHANE, UEBERSFELD. (1958). C.R. Acad. Sc. 246.2121.
- ERB, MOTCHANE, UEBERSFELD. (1961). C.R. Acad. Sc. 246.3050.
- FOURRIER. (1964). Thèse 3ème Cycle (Orsay).
- GRADSZTAJN. (1968). C.R. Acad. Sc. 266.817.
- GUTOWSKY, PAKE. (1950). J. Chem. Phys. 18.162.
- HAEBERLEN, MAIER. (1957). Z. Naturforsch. 22.a. 1236.
- HIGUTI, IWAGAMI. (1951). J. Phys. Chem. 56.921.
- HUBBARD, ROWLAND. (1957). J. Appl. Phys. 28. 1275.
- JACUBOWIEZ. (1961). Thèse d'Ingénieur docteur. N° 698 (Paris)
- JEFFRIES. (1957). Phys. Rev. 106.164.
- KASTLER, ROUSSET. (1941). J. Phys. Rad. 8.2.49.
- KVLIVIDZE. (1967). J. Strukt. Khim. S.S.S.R. 8.2.221.
- LEGRAND, ESTRADÉ-SZWARCKOPF, UEBERSFELD. (1966).  
XIVe Colloque Ampère. North Holland Publishing Cy.
- LEGRAND. (1968). Thèse d'Etat N° 2510 (Paris)
- MEIBOOM, GILL. (1958). Rev. Sc. Instr. 29.688.
- MOTCHANE. (1961). Thèse d'Etat N° 4.582 (Paris).
- ODAJIMA. (1958). Busseiron Kenkyu 2.3.532.
- OVERHAUSER. (1953). Phys. Rev. 92.411.
- POWLES. (1963). Ber. Buns. Gesells.f. Phys. Chem. 67.3.328.
- RESING, THOMPSON, KREBS. (1964). J. Phys. Chem. 68.1621.

- RESING. (1965). J. Chem. Phys. 43.669.
- SOLOMON. (1959). J. Phys. Rad. 20.768.
- THEOBALD (1962). Thèse d'Etat N° 9 (Besançon).
- THEVENEAU (1968). Thèse 3ème Cycle (Orsay).
- THOMPSON, KREBS, RESING. (1965). J. Chem. Phys. 43.3853.
- TORREY, KORRINGA, SEEVERS, UEBERSFELD. (1959). Phys. Rev. Letters. 3.418.
- VAN VLECK. (1948). Phys. Rev. 74. 1168.
- WINKLER. (1966). Habilitationsschrift (Leipzig).
- WOESSNER. (1963). J. Chem. Phys. 39. 2783.
- ZIMMERMAN, BRITTIN. (1957). J. Phys. Chem. 61.1328.
- ZIMMERMAN, HOLMES, LASATER. (1956). J. Phys. Chem. 60.1157.

## TABLE DES MATIERES

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION                                    | 1  |
| CHAPITRE I - <u>RELAXATION ET POLARISATION</u>  | 2  |
| Interactions entre spins de même espèce         |    |
| Cas des liquides                                | 3  |
| Cas des solides                                 | 7  |
| Interactions entre spins de nature différente   |    |
| Relaxation                                      | 11 |
| Polarisation dynamique                          | 12 |
| Etude des systèmes adsorbant-adsorbat           | 13 |
| CHAPITRE II - <u>NATURE DES ADSORBANTS</u>      |    |
| Charbon actif                                   | 18 |
| Coke de saccharose                              | 20 |
| Coke de Faulquemont                             | 27 |
| <u>PREPARATION DES ECHANTILLONS</u>             | 28 |
| CHAPITRE III - <u>APPAREILLAGE</u>              | 31 |
| Mesure des temps de relaxation nucléaires       |    |
| Temps de relaxation spin-spin                   | 32 |
| Temps de relaxation spin-réseau                 | 35 |
| Polarisation dynamique                          | 45 |
| R.P.E.                                          | 47 |
| R.M.N.                                          | 49 |
| Système de refroidissement                      | 50 |
| CHAPITRE IV - <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>    |    |
| Benzène libre                                   | 53 |
| Benzène adsorbé sur charbon actif               | 56 |
| Benzène adsorbé sur coke de saccharose          | 62 |
| I (<100 $\mu$ ) Températures supérieures à 5°C. | 64 |
| II (<10 $\mu$ )       "       "       "         | 68 |
| III Basses températures                         | 72 |
| IV Polarisation dynamique                       | 77 |
| Benzène adsorbé sur coke de Faulquemont         | 79 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| I Températures supérieures à +5°C  | 83  |
| II Basses températures             | 85  |
| III Polarisation dynamique         | 89  |
| CHAPITRE V - <u>INTERPRETATION</u> |     |
| Charbon actif de noix de coco      | 93  |
| Coke de saccharose                 | 97  |
| Coke de Faulquemont                | 110 |
| CONCLUSION                         | 115 |
| APPENDICE - PASSAGE ADIABATIQUE    | 117 |
| BIBLIOGRAPHIE                      | 124 |

## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté

Auto-focalisation en optique non linéaire."

Vu et approuvé

Paris, le ... 9 Octobre ... 1968

Le Doyen de la Faculté des Sciences  
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu  
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE





